Über Substitutionsreaktionen an Metall-π-Komplexen der VI. Nebengruppe und des Nickels mit N- und P-Liganden

---

von

Klaus Meyer

aus Nürnberg

1966

1966 № 219

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535718_0078

Über Substitutionsreaktionen an Metall-π-Komplexen der VI. Nebengruppe und des Nickels mit N- und P-Liganden.

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Klaus Meyer
aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1966
Dekan: Universitäts-Professor Dr. E. Wirth
1. Berichterstatter: Universitäts-Professor Dr. H. Behrens
2. Berichterstatter: Universitäts-Professor Dr. K. Brodersen

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. Helmut Behrens
ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. Helmut Behrens,
bin ich für die vielen wertvollen Anregungen, für die großzügige Förderung meiner Arbeit, sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen zu größtem Dank verpflichtet.

Für die Diskussion der IR-Spektren danke ich
Herrn Dr. E. Lindner .

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil

Seite

A) Bisherige Darstellungsweisen für Metall(O)-Komplexe 1

1) Die direkte Umsetzung von Metall und Ligand 2

2) Die Reduktion von Metallkomplexen höherer Oxydationsstufen 3

3) Die Disproportionierung von Metallkomplexen mittlerer Oxydationsstufen .. 6

4) Die Oxydation negativer Oxydationsstufen 6

5) Die Substitution von Metall(O)-Komplexen 7

B) Neue Substitutionsreaktionen an Metall-π-Komplexen 16

I) Substitutionsreaktionen an Metall-π-Komplexen der VI. Nebengruppe 16

II) Substitutionsreaktionen an Dicyclopentadienyl-nickel 28

a) Umsetzungen von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit N-Liganden 30

b) Umsetzungen von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit P-Liganden 32

c) Umsetzungen von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit Isonitrilen 36

C) IR-Absorptionsmessungen an $Cr(tripy)_2$, $[Cr(tripy)_2]J$, sowie $Ni(tripy)_2$ 38

Experimenteller Teil

A) Arbeitsmethodik 43
B) Darstellung der Ausgangssubstanzen 44
C) Substitutionsreaktionen an Metall-π-Komplexen der VI. Nebengruppe mit N-Heterocyclen 47
I) Darstellung von Chrom(0)-Komplexen 47
1) Darstellung von $Cr(bipy)_3$ 47
2) Darstellung von $Cr(phen)_3$ 48
3) Darstellung von $Cr(tripy)_2$ 49
II) Darstellung von Molybdän(0)-Komplexen . 51
1) Darstellung von $Mo(bipy)_3$ 51
2) Darstellung von $Mo(phen)_3$ 51
3) Darstellung von $Mo(tripy)_2$ 52
4) Darstellung von $Mo(CO)_2bipy_2$ 54
5) Darstellung von $Mo(CO)_2phen_2$ 55
III) Darstellung von Wolfram(0)-Komplexen .. 55
1) Darstellung von $W(phen)_3$ 55
2) Darstellung von $W(tripy)_2$ 56
D) Jodometrische Titration von $Cr(tripy)_2$ und $Mo(tripy)_2$ 57
I) Darstellung von $[Cr(tripy)_2]J$ 57
II) Darstellung von $[Mo(tripy)_2]J$ 58

E) Umsetzungen von (π-C_5H_5)$_2$Ni mit verschiedenen Komplexliganden 58
I) Umsetzungen von (π-C_5H_5)$_2$Ni mit N-Liganden 58
II) Umsetzungen von (π-C_5H_5)$_2$Ni mit P-Liganden 61
III) Umsetzungen von (π-C_5H_5)$_2$Ni mit Isonitrilen 63
Zusammenfassung 65

A L L G M E I N E R T E I L

A) Bisherige Darstellungsweisen für Metall(O)-Komplexe.

In den letzten Jahren haben sich zahlreiche Arbeiten mit der Darstellung von Elementkomplexen der Metalle der VI. Nebengruppe und des Nickels befaßt, in denen die Metalle die Oxydationszahl O einnehmen. Eine Stabilisierung dieser anormalen, niedrigen Oxydationsstufe ist nicht nur durch CO, sondern auch durch andere ein-, zwei- und dreizähnige Liganden möglich, die, wie das CO, in der Lage sind, Doppelbindungen zum Metall auszubilden, wobei Verbindungen des Typs CrL_6 bzw. NiL_4, CrD_3 bzw. NiD_2 und CrT_2 bzw. NiT_2 entstehen. Als einzähnige Liganden (L) fungieren z.B. Cyanide[1,2], Nitrile[3,4], Isonitrile[5], tertiäre Phosphine[6-8], Arsine[9], Stibine[9] und Phosphite[10], als zweizähnige Liganden (D) u.a. Bipyridyl(2,2') [9,11-14],(bipy), 1,10-Phenanthrolin[9,11,15] (phen), ditertiäre Phosphine[9,16,17] (DP) und Arsine[9,17] und schließlich als dreizähnige Liganden (T) Tripyridyl(2,2',2") [9,18](tripy) , Dipyridyl-diketon(2,2')[19] (dipy-dik) und tritertiäre Phosphine[17] (TP) .

1) E.A.Heintz, J.Inorg.Nucl.Chem. 21, 262 (1961)
2) J.W.Eastes und W.M.Burgess, J.Amer.chem.Soc. 64, 1187 (1942)
3) D.P.Tate,W.R.Knipple und J.M.Augl, Inorg.Chem. 1, 433 (1962)
4) G.R.Dobson,M.F.Amr el Sayed,J.W.Stolz und R.K.Sheline, Inorg.Chem. 1, 526 (1962)
5) L.Malatesta,A.Sacco und S.Ghielmi, Gazz.chim.ital. 82, 516 (1962)
6) G.Wilkinson, J.Amer.chem.Soc. 73, 5501 (1951)
7) M.Gigorgne, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 250, 3484 (1960)
8) G.Wilke, E.W.Müller und M.Kröner,Angew.Chem. 73, 33 (1961)
9) H.Behrens und A.Müller, Z.anorg.allg.Chem. 341, 124 (1965)
10) R.S.Vinal und L.T.Reynolds, Inorg.Chem. 3,1062 (1964)
11) H.Behrens und N.Harder, Chem.Ber. 97, 426 (1964)
12) S.Herzog und W.Schön, Z.anorg.allg.Chem. 297, 323 (1958)
13) S.Herzog und R.Taube, Z.Chem. 2, 208 (1962)

In allen diesen Verbindungen liegt bei den Metall(O)-Komplexen der VI. Nebengruppe Sechserkoordination mit oktaedrischer Anordnung (d^2sp^3-Hybridisierung), im Falle des Nickels Viererkoordination mit tetraedrischer Anordnung (sp^3-Hybridisierung) vor.
Aromaten können ebenfalls Metallkomplexe niederer Oxydationsstufen stabilisieren unter Ausbildung von Verbindungen des Typs $M(Aromat)_2$ (M z.B. Cr, Mo, W, V). Das zentrale Metall bildet in diesen π-Komplexen mit je 6 π-Elektronen der beiden parallel gegenüberstehenden, aromatischen Kerne sechs oktaedrisch gerichtete, koordinative Kovalenzen (Sandwichstruktur).

Diese meist äußerst luftempfindlichen, diamagnetischen Verbindungen können auf den verschiedensten Wegen zugänglich gemacht werden, nämlich:

1. Durch direkte Umsetzung von Metall und Ligand,
2. durch Reduktion von Metallkomplexen höherer Oxydationsstufen,
3. durch Disproportionierung mittlerer Oxydationsstufen,
4. durch Oxydation negativer Oxydationsstufen, und
5. durch Substitution von Metall(O)-Komplexen.

1) Die direkte Umsetzung von Metall und Ligand.

Bei der direkten Einwirkung von Kohlenoxid auf aktivierte, d.h. in feiner Verteilung vorliegende Metalle ist es möglich, verschiedene Metallcarbonyle darzustellen. So erfolgt z.B. die technische Darstellung von $Ni(CO)_4$ durch Überleiten von CO bei 80° über Nickel-

14) S.Herzog und K.C.Renner, Chem.Ber. 92, 872 (1959)
15) S.Herzog und H.Aul, Z.Naturforschg. 15b, 617 (1960)
16) J.Chatt und H.R.Watson, J.chem.Soc.(London) 1962, 2545
17) J.Chatt, F.A.Hart und H.R.Watson, J.chem.Soc.(London) 1962, 2537
18) H.Behrens und U.Anders, Z.Naturforschg. 19b, 767 (1964)
19) U.Anders, Diplomarbeit, Univers.Erlangen-Nürnberg (1964)

pulver, das man z.B. bei 400° durch Reduktion von NiO mit Wassergas gewinnen kann. Durch diese Reaktion konnte L.Mond[20] im Jahre 1890 das $Ni(CO)_4$ als erstes Carbonyl gewinnen.

Auch Metall(0)-Komplexe mit P-Liganden, z.B. Bis[o-Phenylenbis-(diäthylphosphin)]-nickel(0) $Ni\left[o\text{-}C_6H_4(PEt_2)_2\right]_2$ oder Bis[1,2-Di-(diphenylphosphin)äthan]-nickel(0) $Ni\left[C_2H_4(PPh_2)_2\right]_2$ sind durch direkte Umsetzung von aktiviertem Metall (z.B.Raney-Nickel) mit den entsprechenden Komplexbildnern in geringen Ausbeuten zugänglich[21].

2) Die Reduktion von Metallkomplexen höherer Oxydationsstufen.

Nach Heintz[1] bzw. Eastes und Burgess[2] lassen sich die beiden diamagnetischen, mit $Cr(CO)_6$ und $Ni(CO)_4$ isoelektronischen Cyanometallate(0) $K_6\left[Cr(CN)_6\right]$ bzw. $K_4\left[Ni(CN)_4\right]$ auf reduktivem Wege durch Einwirkung von überschüssigem Kalium auf $K_3\left[Cr(CN)_6\right]$ bzw. $K_2\left[Ni(CN)_4\right]$ in flüssigem Ammoniak leicht darstellen.

Eine große Anzahl äußerst luftempfindlicher, diamagnetischer Metall(0)-Komplexe der Zusammensetzung $M(bipy)_3$ (M = Cr, Mo, W) bzw. $Cr(phen)_3$ konnten S. Herzog und Mitarbeiter[12,13] aus Bipyridyl(2,2')- bzw. 1,10-Phenanthrolin-Komplexen höherer Oxydationsstufen der Metalle der VI. Nebengruppe durch Reduktion mit metallischem Natrium oder Dilithiumbipyridyl erhalten.

J.Chatt und Mitarbeiter[16,17] beschreiben eine Reihe von Chrom(0)- und Nickel(0)-Verbindungen mit 2- und 3-zähnigen Phosphor- und Arsen-Liganden vom Typ $Cr(DP)_3$ oder $Cr(DAs)_3$, bzw. $Ni(DP)_2$ oder $Ni(DAs)_2$ (DP z.B. 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan $PPh_2\text{-}C_2H_4\text{-}PPh_2$; DAs z.B. 1,2-Bis(dimethylarsin)äthan $Me_2As\text{-}C_2H_4\text{-}AsMe_2$), indem sie

---

20) L.Mond, F.Langer und R.Quincke, J.Amer.chem.Soc., 57, 749 (1890)
21) J.Chatt und F.A.Hart, J.chem.Soc.(London) 1960, 1378

wasserfreies $CrCl_3$ bzw. $NiCl_2$ in Gegenwart dieser Elektronen-Donatore mit Naphthalin-Natrium ($NaC_{10}H_8$) oder $NaBH_4$ reduzierten.

Besonders bemerkenswert erscheint die Darstellung von Nickel(0)-Trialkylphosphit-Komplexen, wie Tetrakis(trialkylphosphit)-nickel(0) $Ni[P(OR)_3]_4$ (R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7), durch Reduktion von Nickelhalogeniden mit Trialkylphosphiten bei Gegenwart von tertiären Aminen in Wasser, wobei nach R.Vinal[10] der Phosphor-Donator gleichzeitig als Ligand und Reduktionsmittel wirkt.

Auch Kalium-Graphit kann als Reduktionsmittel bei der Herstellung von Trialkylphosphit-Komplexen angewendet werden[22].

Die Darstellung des von E.O.Fischer und W.Hafner[23] entdeckten Dibenzol-chrom(0) $Cr(C_6H_6)_2$ beruht auf einer Reduktion des bei der Umsetzung von $CrCl_3$ in Gegenwart von $AlCl_3$ und Al in Benzol isolierten Kations $[Cr(C_6H_6)_2]^+$ mit Dithionit im alkalischen Medium.
In entsprechender Reaktion konnten auch die Metall(0)-π-Komplexe des Molybdäns[24] und des Wolframs[25] erhalten werden.

Tabelle (1) faßt solche Darstellungsmöglichkeiten von Metall(0)-Verbindungen zusammen, die sich durch Reduktion von Komplexen höherer Oxydationsstufen gewinnen lassen.

---

22) K.A.Jensen, B.Nygaard, G.Elisson u.P.H.Nielsen, Acta chem.scand. 19, 768 (1965)
23) Z.anorg.allg.Chem. 286, 146 (1956)
24) E.O.Fischer und H.O.Stahl, Chem.Ber. 89, 1805 (1956)
25) E.O.Fischer, F.Scherer und H.O.Stahl, Chem.Ber. 93, 2065 (1960)

Tab.1

Darstellung von	Ausgangssubstanz	Reduktionsmittel
$K_6[\overset{\bullet}{Cr}(CN)_6]$ 1)	$K_3[\overset{+I}{Cr}(CN)_6]$	Kalium in fl.NH_3
$K_4[\overset{\bullet}{Ni}(CN)_4]$ 2)	$K_2[\overset{+I}{Ni}(CN)_4]$	Kalium in fl.NH_3
$\overset{\bullet}{Cr}(bipy)_3$ 12)	$[\overset{+I}{Cr}(bipy)_3]Br_2$	Natrium in THF
$\overset{\bullet}{Mo}(bipy)_3$ 13)	$[\overset{+I}{Mo}(bipy)_3]Br_3$	Li_2bipy in THF
$\overset{\bullet}{Ni}[C_2H_4(PPh_2)_2]_2$ 17)	$NiCl_2 \cdot C_2H_4(PPh_2)_2$ + $C_2H_4(PPh_2)_2$	$NaBH_4$ in Aceton
$\overset{\bullet}{Ni}[C_2H_4(PMe_2)_2]_2$ 17)	$NiCl_2 \cdot C_2H_4(PMe_2)_2$ + $C_2H_4(PMe_2)_2$	$NaC_{10}H_8$ in THF
$\overset{\bullet}{Ni}[P(OC_2H_5)_3]_4$ 10)	$NiCl_2 \cdot [P(OC_2H_5)_3]_2$ + $P(OC_2H_5)_3$ + R_3N	$P(OC_2H_5)_3$ in CH_3CN
$\overset{\bullet}{Ni}[P(OCH_3)_3]_4$ 22)	$NiCl_2 \cdot [P(OCH_3)_3]_2$ + $P(OCH_3)_3$	C_8K
$\overset{\bullet}{Cr}(C_6H_6)_2$ 23)	$[Cr(C_6H_6)_2]^+$	$S_2O_4^{2-}$ in alk.Medium.

Völlig andersartig verlaufen Umsetzungen von Komplexbildnern mit Metall-π-Komplexen, wie Dicyclopentadienyl-nickel $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$, in denen das Metall formal die Oxydationszahl +II einnimmt. So entstehen, wie J.R.Olechowski,C.G.McAlister und R.F.Clark[26] berichten, bei der Reaktion von Trialkyl- oder Triarylphosphiten mit $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ in Benzol bei 80° im Verlauf einer intramolekularen Redox-Reaktion die Tetrakis-nickel(O)-Komplexe $Ni[P(OR)_3]_4$ (R z.B. C_6H_5 , C_2H_4Cl).

Dies steht in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Th.Kruck[27], dem es bei der Einwirkung von PF_3 auf $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ bei 100° und 30 atm gelang, in 80%-iger Ausbeute Tetrakis(trifluorphosphin)-nickel(O)

$Ni(PF_3)_4$ zu erhalten. Neuerdings hat J.F.Nixon[28] die gleiche Umsetzung unter milderen Druck- und Temperaturbedingungen durchgeführt. Das hierbei entstehende Oxydationsprodukt des Cyclopentadienyls konnte bei keiner dieser Reaktionen aufgefunden werden.

3) Die Disproportionierung von Metallkomplexen mittlerer Oxydationsstu

Nach Untersuchungen von S.Herzog und Mitarbeitern[14,15] lassen sich $Cr(bipy)_3$ und $Cr(phen)_3$ auch durch Disproportionierung der zweiwertigen Kationen CrD_3^{2+} (D = bipy, phen) darstellen, indem man eine wäßrige Cr(+II)-acetatlösung mit einem Überschuß der beiden N-Heterocyclen zur Reaktion bringt:

$$3\left[\overset{+II}{Cr}(bipy)_3\right]^{2+} \longrightarrow \overset{0}{Cr}(bipy)_3 + 2\left[\overset{+III}{Cr}(bipy)_3\right]^{3+}$$

Auch die Darstellung der Hexaisonitril-chrom(0)-Komplexe $Cr(CNR)_6$ ist durch Disproportionierung der Chrom(+II)-Derivate wie z.B. des $[Cr(CNR)_6]Ac_2$ möglich[5].

4) Die Oxydation negativer Oxydationsstufen.

Partiell substituierte Chromhexacarbonyle mit 5, 4 und 3 CO-Gruppen konnten von H.Behrens und Mitarbeitern[29-31] auf einem neuen Weg zugänglich gemacht werden. So erfolgt bei der Oxydation der beiden Carbonylchromate $Na_2\left[\overset{-I}{Cr}(CO)_5\right]$[32] und $Na_2\left[\overset{-I}{Cr}_2(CO)_{10}\right]$[33] mit Wasser in Gegenwart von N- oder P-Liganden, wie z.B. NH_3, pyr, en, o-, m-, p-Phenylendiamin, bipy, PPh_3 usw. je nach Temperatur sowie

26) Inorg.Chem. 4, 246 (1965)
27) Th.Kruck, persönliche Mitteilung.
28) Chem.Comm. 1966, 34
29) H.Behrens und J.Köhler, Z.Naturforschg. 14b, 463 (1959)
30) H.Behrens und J.Köhler, Z.anorg.allg.Chem. 300, 51 (1959)
31) H.Behrens und W.Klek, Z.anorg.allg.Chem. 292, 151 (1957)

Art und Konzentration der betreffenden Liganden unter H_2-Entwicklung die Bildung von Penta-, Tetra- und Tricarbonylderivaten:

$$[\overset{-I}{Cr}(CO)_5]^{2-} + 2\ H_2O + NH_3 \xrightarrow{20^\circ} \overset{0}{Cr}(CO)_5NH_3 + 2\ OH^- + H_2$$

$$[\overset{-I}{Cr}_2(CO)_{10}]^{2-} + 4\ pyr + 2H_2O \xrightarrow{20^\circ} 2\ \overset{0}{Cr}(CO)_4pyr_2 + 2OH^- + 2CO + H_2$$

5) Die Substitution von Metall(O)-Komplexen.

In der letzten Zeit haben sich zahlreiche Untersuchungen mit der Substitution von CO in den Hexacarbonylen der Chromgruppe und dem $Ni(CO)_4$ befaßt, in denen die Metalle bekanntlich die Oxydationszahl 0 einnehmen. Hierfür werden koordinativ ein-, zwei- und dreizähnige Liganden wie Amine[11,17,34-39], Phosphine[40,41], Phosphite, Arsine, Stibine[42-44] aber auch Thioäther[45], Cyanide[46] und Isonitrile[47,48], herangezogen.

---

32) H.Behrens und R.Weber, Z.anorg.allg.Chem. 291, 121 (1957)
33) H.Behrens und W.Haag, Chem.Ber. 94, 312, (1961)
34) W.Hieber und F.Mühlbauer, Z.anorg.allg.Chem. 221, 337 (1935)
35) A.Lüttringhaus und W.Kullik, Tetrahedron Letters (London) 10, 13 (1959)
36) W.Strohmeyer und K.Gerlach, Z.Naturforschg. 15b, 413 (1960)
37) E.W.Abel,M.A.Bennett u.G.Wilkinson, J.chem.Soc.(London)1959,2323
38) M.H.B.Stiddard, J.chem.Soc.(London) 1962, 4712
39) M.H.B.Stiddard, J.chem.Soc.(London) 1963, 765
40) W.Hieber und J.Peterhans, Z.Naturforschg. 14b, 462 (1959)
41) J.Chatt und H.R.Watson, J.chem.Soc. (London) 1961, 4980
42) T.A.Magee,C.N.Matthews,T.S.Wang und J.H.Wotiz, J.Amer.chem.Soc. 83, 3200 (1961)
43) T.A.Magee,C.N.Matthews,und J.H.Wotiz, J.Amer.chem.Soc.81, 2273 (1959)
44) H.L.Nigam,R.S.Nyholm und M.H.B.Stiddard, J.chem.Soc. (London) 1960, 1803
45) F.A.Cotton und F.Zingales, Inorg.Chem. 1, 145 (1962)
46) H.Behrens und J.Vogl, Chem.Ber. 96, 2220 (1963)

Bei den Hexacarbonylen der Chromgruppe gelang es in den meisten Fällen nur ein, zwei bzw. drei Molekel CO durch die betreffenden Liganden zu ersetzen, so daß man bei solchen Umsetzungen Penta-, Tetra- und Tricarbonylverbindungen der allgemeinen Formeln $M(CO)_5L$, $M(CO)_4L_2$ bzw. $M(CO)_4D$, $M(CO)_3L_3$ bzw. $M(CO)_3DL$ bzw. $M(CO)_3T$ (L=Mono-, D = Di- und T = Trisubstituent) erhält[41,44]. Welche Verbindungstypen entstehen, ist einerseits von der Art und der Menge des Komplexbildners, andererseits von den Reaktionsbedingungen abhängig.

Während die Penta-, Tetra- und Tricarbonylstufen leicht zugänglich sind, entstehen die Dicarbonylstufen $M(CO)_2D_2$ erst unter verschärften Reaktionsbedingungen, d.h. bei höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten.

So gelang es erstmals J.Chatt und H.R.Watson[41], sowie H.L.Nigam, R.Nyholm und M.H.B.Stiddard[44] durch Verwendung ditertiärer Phosphine (wie 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan und o-Phenylenbis(diäthylphosphin)) bzw. ditertiärer Arsine (wie o-Phenylenbis(dimethylarsin))die Verbindungen $M(CO)_2\left[C_2H_4(PPh_2)_2\right]_2$, $M(CO)_2\left[o\text{-}C_6H_4(PEt_2)_2\right]_2$, bzw. $M(CO)_2\left[o\text{-}C_6H_4(AsMe_2)_2\right]_2$ zu isolieren.

Mit der Frage der vollständigen Substitution aller 6 CO-Gruppen in den Hexacarbonylen durch N-Liganden haben sich vor kurzem H.Behrens und Mitarbeiter[11,18] befaßt. So konnten H.Behrens und N.Harder[11] zeigen, daß bei der Umsetzung der Hexacarbonyle der VI.Gruppe mit Bipyridyl(2,2') und 1,10-Phenanthrolin die Reaktion im Falle des $Cr(CO)_6$ zum $Cr(bipy)_3$ bzw. $Cr(phen)_3$ führt :

$$Cr(CO)_6 + 3\ bipy \xrightarrow{180^\circ} Cr(bipy)_3 + 6\ CO \quad \text{(desgl. mit phen)},$$

47) W.Hieber und D.v.Pigenot, Chem.Ber. 89, 616 (1956)
48) W.Hieber und E.Böckly, Z.anorg.allg.Chem. 262, 344 (1950)
49) W.Hieber und E.Romberg, Z.anorg.allg.Chem. 221, 349 (1935)
50) W.Hieber,W.Abeck u.H.K.Platzer,Z.anorg.allg.Chem.280,252 (1955)
51) W.Hieber,K.Englert u.K.Rieger, Z.anorg.allg.Chem.300,295 (1959)

während mit $Mo(CO)_6$ und $W(CO)_6$ die Dicarbonylverbindungen $M(CO)_2bipy_2$ bzw. $M(CO)_2phen_2$ entsprechend :

$$M(CO)_6 + 2\ bipy \xrightarrow{200\text{-}240^\circ} M(CO)_2bipy_2 + 4\ CO \quad \text{(desgl. mit phen)}$$
$$(M = Mo, W)$$

gebildet werden. Voraussetzung hierfür ist, daß die Reaktionen in hochsiedenden Lösungsmitteln wie Tetralin, Dekalin oder 1-Methylnaphthalin, bzw. in der Schmelze durchgeführt werden.

Eine Substitution über die Dicarbonylstufe hinaus, auch bei $Mo(CO)_6$ und $W(CO)_6$ gelingt dagegen, wenn man an Stelle von bipy bzw. phen Tripyridyl(2,2',2") (tripy) verwendet[18] :

$$M(CO)_6 + 2\ tripy \xrightarrow{120\text{-}180^\circ} M(tripy)_2 + 6\ CO$$
$$(M = Cr, Mo, W).$$

In Tabelle (2) sind solche Beispiele von CO-Substitutionen in den Hexacarbonylen der VI.Nebengruppe zusammengestellt.

Tab.2

Verbindungs-typ:	M = Cr	M = Mo	M = W
$M(CO)_5L$	CNR[47], NH_3, pyr[31] PPh_3, $AsPh_3$, $SbPh_3$[43]	CNR[47], PPh_3[43]	CNR[47], PPh_3[43]
$M(CO)_4L_2$	PPh_3[40], pyr[34]	PPh_3[40], pyr[34]	PPh_3[40], pyr[49]
$M(CO)_4D$	bipy[38], phen[34] o-$C_6H_4(PEt_2)_2$[41] $C_2H_4(PPh_2)_2$[41]	bipy[38], phen[34] o-$C_6H_4(PEt_2)_2$[41] $C_2H_4(PPh_2)_2$[41]	bipy, phen[49] o-$C_6H_4(PEt_2)_2$[41] $C_2H_4(PPh_2)_2$[41]
$M(CO)_3L_3$	CNR[50], NH_3[50] pyr[34]	NH_3[51], pyr[34] PPh_3, $AsPh_3$, $SbPh_3$[37]	NH_3[51], pyr[49] PPh_3, $AsPh_3$, $SbPh_3$[37]
$M(CO)_3DL$	phen + pyr[34]	phen + pyr[34] bipy + pyr[39] bipy + PPh_3[39]	phen + pyr[49]
$M(CO)_3T$	CH_3-$C(CH_2PPh_2)_3$[41]	CH_3-$C(CH_2PPh_2)_3$[41] tripy[19]	CH_3-$C(CH_2PPh_2)_3$[41] tripy[19]
$M(CO)_2D_2$	o-$C_6H_4(AsMe_2)_2$[44] o-$C_6H_4(PEt_2)_2$[41] $C_2H_4(PPh_2)_2$[41]	o-$C_6H_4(AsMe_2)_2$[44] o-$C_6H_4(PEt_2)_2$[41] $C_2H_4(PPh_2)_2$[41] bipy, phen[11]	o-$C_6H_4(AsMe_2)_2$[44] o-$C_6H_4(PEt_2)_2$[41] $C_2H_4(PPh_2)_2$[41] bipy, phen[11]
$M(D)_3$	bipy, phen[11] dipy-dik[19]		
$M(T)_2$	tripy[18]	tripy[18] dipy-dik[19]	tripy[18] dipy-dik[19]

L = einzähniger Ligand
D = zweizähniger Ligand
T = dreizähniger Ligand

Me = CH_3, Et = C_2H_5, Ph = C_6H_5, pyr = Pyridin.

Beim $Ni(CO)_4$ lassen sich 1, 2, 3 bzw. alle 4 CO-Molekeln durch Liganden ersetzen, wobei mono-, di-, tri- bzw. totalsubstituierte Verbindungen entstehen.

So sind vom Typ $Ni(CO)_3L$ z.B. Verbindungen mit den Liganden: L = PPh_3[52], $P(CF_3)_3$[53], $AsPh_3$[52], $SbPh_3$[52] und $SbCl_3$[6] beschrieben worden, während von den Dicarbonylstufen $Ni(CO)_2L_2$ bzw. $Ni(CO)_2D$ Verbindungen mit: L = PPh_3[52], $P(C_4H_9)_3$[52], $P(OMe)_3$[54], $P(CF_3)_3$[53]; D = o-$C_6H_4(AsMe_2)_2$[55], bipy[56], phen[57] und R_2P-C_2H_4-PR_2[21] dargestellt werden konnten.

Im Gegensatz zu den Tri- und Dicarbonylstufen ist bisher nur eine geringe Anzahl von Komplexen des trisubstituierten Typs $Ni(CO)L_3$ bzw. Ni(CO)T bekannt (L = $P(OEt)_3$[58], $P(OPh)_3$[58] und CNR[48] bzw. T = CH_3-$C(CH_2PPh_2)_3$[59]).

Schließlich lassen sich auch alle 4 CO-Gruppen durch Komplexliganden austauschen, so daß man die totalsubstituierten Verbindungen NiL_4 bzw. NiD_2 erhält, wobei L = PCl_3[60], CNC_6H_5[48,61] bzw. D = o-$C_6H_4(PEt_2)_2$[62].

Tabelle (3) zeigt einige Beispiele der Substitution von CO im $Ni(CO)_4$.

---

52) W.Reppe und W.J.Schweckendiek, Ann.Chem. 560, 104 (1948)
53) H.J.Emeléus und J.D.Smith, J.chem.Soc.(London) 1958, 527
54) H.W.B.Reed, J.chem.Soc.(London) 1954, 1931
55) R.S.Nyholm, J.chem.Soc.(London) 1952, 2906
56) R.S.Nyholm und L.N.Short, J.chem.Soc.(London) 1953, 2670
57) W.Hieber,F.Mühlbauer und E.A.Ehmann, Chem.Ber. 65, 1090 (1932)
58) L.Malatesta und A.Sacco, Ann.Chim. 44, 134 (1954)
59) J.Chatt und F.A.Hart, J.chem.Soc.(London) 1965, 812
60) J.W.Irvine jr. und G.Wilkinson, Science (Washington) 113,742 (1951)
61) F.Klages und K.Mönkemeyer, Chem.Ber. 83, 501 (1950)
62) R.Jones, J.chem.Physics (a) 26, 1578 (1957)
(b) 27, 468 (1957)

Tab.3

Verbindungstyp	Komplexbildner
$Ni(CO)_3L$	$AsPh_3$[52], $CNCH_3$[63], $P(CF_3)_3$[53], PPh_3[52], $SbCl_3$[6], $SbPh_3$[52].
$Ni(CO)_2L_2$	$CNCH_3$[63], $P(CF_3)_3$[53], $P(C_4H_9)_3$[52], $P(OMe)_3$[54], PPh_3[52].
$Ni(CO)_2D$	bipy[56], $o\text{-}C_6H_4(AsMe_2)_2$[55], $C_2H_4(PR_2)_2$[21], phen[57].
$Ni(CO)L_3$	CNR[48,63], $P(OEt)_3$[58], $P(OPh)_3$[58].
$Ni(CO)T$	$CH_3\text{-}C(CH_2PPh_2)_3$[59].
$Ni(L)_4$	$CNCH_3$[63], CNPh[48)61], PCl_3[60].
$Ni(D)_2$	$o\text{-}C_6H_4(PEt_2)_2$[62].

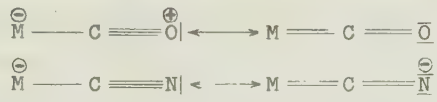
L = einzähniger Ligand Me = CH_3 , Et = C_2H_5 , Ph = C_6H_5 .

D = zweizähniger Ligand

T = dreizähniger Ligand

63) M.Bigorgne, J.organometallic Chem. 1, 101 (1963)

Da in den Cyanometallaten die $d\pi$-$p\pi$ Bindungen vom Metallatom zum Liganden infolge der negativen Ladung der CN^--Gruppen schwächer ausgebildet sind als in den entsprechenden Metallcarbonylen



sollte das CN^--Anion in Cyanokomplexen niedriger Oxydationsstufen leichter zu substituieren sein, als das CO in den Metallcarbonylen. Tatsächlich konnten H.Behrens und A.Müller[9] vor kurzem zeigen, daß die beiden Cyanometallate(0) $K_6[Cr(CN)_6]$ und $K_4[Ni(CN)_4]$ Substitutionsreaktionen selbst bei niedrigeren Temperaturen leichter zugänglich sind, als die entsprechenden isoelektronischen Metallcarbonyle $Cr(CO)_6$ und $Ni(CO)_4$. So werden beim Arbeiten im flüssigen NH_3 bereits oberhalb -60° sämtliche 6 CN-Gruppen im $K_6[Cr(CN)_6]$ durch zwei- und dreizähnige Liganden ausgetauscht:

$$K_6[Cr(CN)_6] + 3\ D \xrightarrow[fl.NH_3]{>-60^\circ} Cr(D)_3 + 6\ KCN$$

$$K_6[Cr(CN)_6] + 2\ T \xrightarrow[fl.NH_3]{>-60^\circ} Cr(T)_2 + 6\ KCN$$

D = $Ph_2P\text{-}CH_2\text{-}PPh_2$, $Ph_2P\text{-}C_2H_4\text{-}PPh_2$, $Ph_2As\text{-}C_2H_4\text{-}AsPh_2$, Bipyridyl(2,2') 1,10-Phenanthrolin; T = Tripyridyl(2,2',2").

Bei der Umsetzung von $K_4[Ni(CN)_4]$ mit ein- und zweizähnigen Liganden entstehen oberhalb -33° in flüssigem NH_3 die Substitutionsprodukte $Ni(L)_4$ bzw. $Ni(D)_2$ (L = PPh_3, $AsPh_3$, $SbPh_3$).

Entsprechend konnten von H.Behrens und M.Preiß[64] bei der Umsetzung von $K_6[Cr(CN)_6]$ bzw. $K_4[Ni(CN)_4]$ mit Isonitrilen die Verbindungen Chromhexaphenylisonitril $Cr(CNC_6H_5)_6$ bzw. Nickeltetraphenylisonitril $Ni(CNC_6H_5)_4$ und Nickeltetramethylisonitril $Ni(CNCH_3)_4$ erhalten werden.

Es erfolgt also in allen Fällen mit starken π-Elektronenacceptoren Totalsubstitution.

Außer durch Substitution von CO in den Metallcarbonylen oder von CN^- in den Cyanometallaten(0) lassen sich speziell Metall(0)-Komplexe der VI.Nebengruppe auch durch Umsetzungen von $M(bipy)_3$ bzw. $M(phen)_3$ (M = Cr, Mo, W) mit stärkeren Komplexbildnern darstellen. Während S.Herzog und E.Gutsche[65] auf diesem Wege gemäß

$$M(bipy)_3 + 6\ CNPh \longrightarrow M(CNPh)_6 + 3\ bipy$$
$$(M = Cr, Mo, W)$$

die Hexaisonitrilverbindungen in schlechten Ausbeuten (ca.10 %) isolieren konnten, gelang H.Behrens und J.Rosenfelder[66] im $Cr(bipy)_3$ die vollständige Substitution des bipy durch phen bzw. tripy.

Nachdem also gezeigt werden konnte, daß Metall(0)-Verbindungen sowohl durch Substitution von Metallcarbonylen und Cyanometallaten als auch durch Ligandenaustausch erhalten werden, lag der Gedanke nahe, solche Versuche auch auf Metall-π-Komplexe auszudehnen.

Bekanntlich nehmen die Metalle auch in den mit den Hexacarbonylen isoelektronischen Dibenzol-Komplexen $M(C_6H_6)_2$ (M = Cr, Mo, W) die Oxydationszahl 0 ein.

Daß grundsätzlich eine vollständige Substitution der beiden Benzolkerne in diesen Verbindungen durch andere Liganden möglich ist, haben einerseits Untersuchungen von J.Chatt und H.R.Watson[67] mit ditertiären Phosphinen und andererseits Hochdruckversuche von Th.Kruck und W.Lang[68] mit Trifluorphosphin PF_3 gezeigt, bei denen Tri[1,2-bis(diphenylphosphin)äthan]-molybdän(0) $Mo[C_2H_4(PPh_2)_2]_3$ bzw. die Hexakis(trifluorphosphin)-Metall(0)-Komplexe $Cr(PF_3)_6$ und $Mo(PF_3)_6$ gebildet werden.

---

64) Diplomarbeit M.Preiß, Universität Erlangen-Nürnberg (1965)
65) Z.Chem. 3, 393 (1963)

In den gemischten Verbindungstypen Am-Metall-tricarbonyl (Am = Aromat) ist es verhältnismäßig leicht möglich, den Aromaten durch verschiedene ein- oder dreizähnige Komplexbildner wie (L) = PCl_3, $AsCl_3$, $SbCl_3$[37], R_2NPF_2[69], $(CH_3)_2S$, $(C_2H_5)_2S$[45], PF_3[70] oder (T) = tripy[71] zu ersetzen. Mit zweizähnigen Liganden werden dagegen unter Eliminierung des Aromaten und einer CO-Gruppe Dicarbonylverbindungen gebildet, wie J.Chatt und H.R.Watson[41] bei der Umsetzung von Mesitylen-chrom(0)-tricarbonyl mit ditertiären Phosphinen in der Schmelze nachweisen konnten.

Lediglich beim photochemisch aktivierten Ligandenaustausch läßt sich eine CO-Gruppe ersetzen, ohne daß der Aromat verdrängt wird, z.B.[72,73]

$$AmCr(CO)_3 + L \xrightarrow{UV} AmCr(CO)_2L + CO$$

Am = Benzol, Mesitylen, Hexamethylbenzol;

L = NC_9H_7 (Chinolin), PPh_3, $(CH_3)_2SO$.

Durch die beschriebenen Substitutionen an Aromaten-Komplexen hat sich somit ein einfacher Weg eröffnet, um neue oder bereits bekannte Metall(0)-Verbindungen präparativ zugänglich zu machen. In den folgenden Untersuchungen wird insbesondere dargelegt, daß es auf diese Weise möglich ist, den Aromaten vollständig durch die N-Heterocyclen Bipyridyl(2,2') (bipy), 1,10-Phenanthrolin (phen) bzw. Tripyridyl(2,2',2") (tripy) zu ersetzen. Im weiteren befaßt sich diese Arbeit mit dem Verhalten von Cyclopentadienyl-Metall-T-Komplexen gegenüber N- und P-Liganden, sowie Isonitrilen.

---

66) J.Rosenfelder, Diplomarbeit Univers.Erlangen-Nürnberg (1964)
67) J.Chatt und H.R.Watson, Nature (London) 189, 1003 (1961)
68) Th.Kruck und W.Lang, Angew.Chem. 76, 592 (1964)
69) R.Schmutzler, Inorg.Chem. 3, 415 (1964)
70) Th.Kruck und A.Prasch,Z.Naturforschg. 19b, 669 (1964)
71) M.C.Ganorkar und M.H.B.Stiddard,J.chem.Soc.(London) 1965, 5346
72) W.Strohmeyer und R.Müller, Z.physik.Chem. 40, 85 (1964)
73) W.Strohmeyer und H.Hellmann, Chem.Ber. 97, 1877 (1964)

B) NEUE SUBSTITUTIONSREAKTIONEN AN METALL-π-KOMPLEXEN.

I) Substitutionsreaktionen an Metall-π- Komplexen der VI. Nebengruppe.

Nachdem Untersuchungen von J.Chatt und H.R.Watson[67] mit ditertiären Phosphinen bzw. Hochdruckversuche von Th.Kruck und W.Lang[68] mit PF_3 gezeigt haben, daß sich im Dibenzol-chrom(0) $Cr(C_6H_6)_2$ (Abb.1)

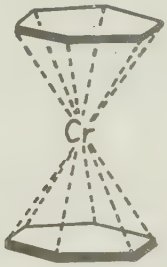


Abb.1

die beiden Benzolkerne durch die entsprechenden Liganden austauschen lassen, wurden solche Versuche auch auf die N-Heterocyclen Bipyridyl(2,2') (bipy), 1,10-Phenanthrolin (phen) und Tripyridyl-(2,2',2") (tripy) übertragen (Abb.2).

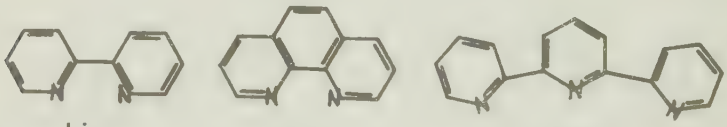


Abb.2 bipy phen tripy

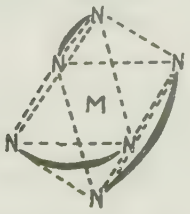
Während überraschenderweise mit bipy und phen bis 210° keine Reakti zu beobachten ist, tritt bei weiterer Temperatursteigerung Zersetzung ein. Hingegen gelingt mit dem stärksten Komplexbildner Tripyridyl(2,2',2") vollständige Substitution gemäß:

$$Cr(C_6H_6)_2 + 2\ tripy \xrightarrow{160^\circ} Cr(tripy)_2 + 2\ C_6H_6\ .$$

Um zu untersuchen, in wieweit Alkyl- bzw. Aryl-Gruppen an den beiden Benzolkernen des $Cr(C_6H_6)_2$ die Substitution durch N-Liganden beeinflussen[74], wurden zunächst Ditoluol-chrom(0) und Dimesitylen-chrom(0) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen mit bipy, phen und tripy zur Umsetzung gebracht. Dabei zeigte sich, daß in allen Fällen ein vollständiger Austausch der Aromaten gegen die Liganden möglich ist:

$$Cr(Am)_2 + 3\ bipy \xrightarrow{240^\circ} Cr(bipy)_3 + 2\ Am$$
$$Cr(Am)_2 + 3\ phen \xrightarrow{220^\circ} Cr(phen)_3 + 2\ Am$$
$$Cr(Am)_2 + 2\ tripy \xrightarrow{180\text{-}190^\circ} Cr(tripy)_2 + 2\ Am$$
$$(\ Am = \text{Toluol, Mesitylen}\ ),$$

wobei in quantitativen Ausbeuten die äußerst luftempfindlichen, oktaedrisch gebauten Metall-O-Komplexe $Cr(bipy)_3$, $Cr(phen)_3$ und $Cr(tripy)_2$ (Abb.3) gebildet werden, die schon früher von S.Herzog und Mitarbeitern[12,13] durch Reduktion von $[Cr(bipy)_3]^{2+}$ bzw. $[Cr(phen)_3]^{2+}$ bzw. von H.Behrens und Mitarbeitern[11,9] durch Substitution von $Cr(CO)_6$ oder $K_6[Cr(CN)_6]$ dargestellt werden konnten.



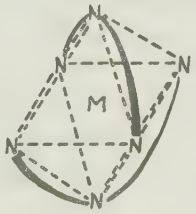


Abb.3 $Cr(bipy)_3$ $Cr(tripy)_2$

Im Gegensatz zu den alkylsubstituierten Dibenzol-chrom-derivaten erschweren Phenylgruppen am Benzol den Austausch der aromatischen

---

74) Diese Arbeiten wurden mit D.Meyer, Zulassungsarbeit für das Lehramt an höheren Schulen, ausgeführt.

Kerne durch N-Liganden. Während sich im Bis(diphenyl)-chrom(0) $Cr(C_6H_5C_6H_5)$ der Aromat erst bei höheren Temperaturen durch bipy, phen und tripy ersetzen läßt, treten unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit Bis(triphenylbenzol)-chrom(0) $Cr[C_6H_3(C_6H_5)_3]_2$ bereits Zersetzungsprodukte auf. Vermutlich spielen sterische Einflüsse bei der Substitution dieser Metall(0)-π-Komplexe eine gewisse Rolle.

Wie bereits frühere Untersuchungen gezeigt haben, ist es verhältnismäßig leicht möglich, in den Tricarbonyl-Metall(0)-π-Komplexen $AmM(CO)_3$ (M = Mo) den Aromaten durch verschiedene ein- und dreizähnige Liganden wie (L)= PCl_3[37], R_2NPF_2[69], $(CH_3)_2S$[45], PF_3[70] oder (T) = tripy[71] zu substituieren. So gelang es H.Behrens und W.Rascher[75] bei der Umsetzung von Benzol-chrom(0)-tricarbonyl $C_6H_6Cr(CO)_3$ in flüssigem NH_3 bei 60° das Benzol, nicht aber die 3 CO-Gruppen durch NH_3 unter Bildung von $Cr(CO)_3(NH_3)_3$ zu eliminieren. Daher erschien es interessant, zu untersuchen, wie sich $C_6H_6Cr(CO)_3$ bei der Einwirkung von stärkeren Komplexbildnern, wie bipy, phen oder tripy, verhält.

Diesbezügliche Versuche haben ergeben, daß hierbei nicht nur ein Austausch des Aromaten erfolgt, sondern darüber hinaus auch die 3 CO-Moleküle substituiert werden:

$$C_6H_6Cr(CO)_3 + 3\ bipy \xrightarrow{180^\circ} Cr(bipy)_3 + 3\ CO + C_6H_6$$
$$C_6H_6Cr(CO)_3 + 3\ phen \xrightarrow{220^\circ} Cr(phen)_3 + 3\ CO + C_6H_6$$
$$C_6H_6Cr(CO)_3 + 2\ tripy \xrightarrow{160^\circ} Cr(tripy)_2 + 3\ CO + C_6H_6\ .$$

Läßt man die Reaktion mit bipy bzw. phen bei 150° ablaufen, so können nach 5 Tagen genau 1 Mol CO / Mol $C_6H_6Cr(CO)_3$ bestimmt werden. Aus den IR-Spektren ist eindeutig ersichtlich, daß bei

---

75) Unveröffentlichte Arbeiten von H.Behrens und W.Rascher.

niedrigen Temperaturen zunächst die Tetracarbonylstufen $Cr(CO)_4$bipy bzw. $Cr(CO)_4$phen neben den totalsubstituierten Verbindungen $Cr(bipy)_3$ bzw. $Cr(phen)_3$ vorliegen:

$$2\ C_6H_6Cr(CO)_3 + 4\ D \xrightarrow{150^\circ} Cr(CO)_4D + CrD_3 + 2\ C_6H_6 + 2\ CO$$

(D = bipy, phen).

Die Isolierung der roten Tetracarbonylverbindungen ist jedoch nicht möglich, da die Löslichkeitsverhältnisse von $Cr(CO)_4D$ und CrD_3 zu ähnlich sind.

Während im $Cr(C_6H_6)_2$ das Benzol nicht durch bipy, sondern lediglich durch tripy ersetzt werden kann, erfolgt beim Dibenzolmolybdän(0) $Mo(C_6H_6)_2$ bereits bei 160° vollständige Substitution durch die beiden N-Liganden:

$$Mo(C_6H_6)_2 + 3\ bipy \xrightarrow{160^\circ} Mo(bipy)_3 + 2\ C_6H_6$$
$$Mo(C_6H_6)_2 + 2\ tripy \xrightarrow{160^\circ} Mo(tripy)_2 + 2\ C_6H_6\ .$$

Auch in den von G.Wilkinson und Mitarbeitern[76] dargestellten Wasserstoff-Verbindungen Di-π-cyclopentadienyl-molybdän-dihydrid $(\pi\text{-}C_5H_5)_2MoH_2$ und Di-π-cyclopentadienyl-wolfram-dihydrid $(\pi\text{-}C_5H_5)_2WH_2$ liegen sog. Sandwichstrukturen vor, wobei der Wasserstoff direkt an das zentrale Metall gebunden ist (Abb.4).

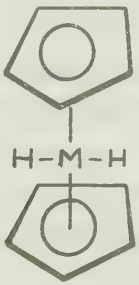


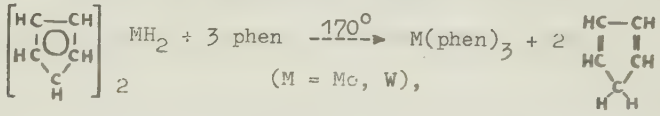
Abb. 4

$(\pi\text{-}C_5H_5)_2MH_2$

76) G.Wilkinson, M.L.H.Green, J.A.McCleverty u.L.Pratt, J.chem.Soc.(London) 1961, 4854

Da in diesen Komplexen den Metallen ebenfalls die formale Oxydationszahl 0 zugeordnet werden kann, erschienen Substitutionsreaktionen auch in diesen Fällen erfolgversprechend.

Tatsächlich entstehen mit phen in quantitativen Umsetzungen die bisher noch unbekannten Verbindungen Tris(1,10-Phenanthrolin)-molybdän(0) und Tris(1,10-Phenanthrolin)-wolfram(0):



$$\left[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\right]_2 \text{MH}_2 + 3\ \text{phen} \xrightarrow{170^\circ} \text{M(phen)}_3 + 2\ \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \qquad (\text{M} = \text{Mo, W}),$$

wobei bemerkenswerterweise der an die Metalle gebundene Wasserstoff mit den eliminierten C_5H_5-Resten zu Cyclopentadien C_5H_6 zusammentritt. Mit tripy erhält man sinngemäß die bereits bekannten Verbindungen Mo(tripy)$_2$ und W(tripy)$_2$:

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2MH_2 + 2\ \text{tripy} \xrightarrow{170^\circ - 200^\circ} \text{M(tripy)}_2 + 2\ C_5H_6 \qquad (\text{M} = \text{Mo, W}).$$

Dagegen konnte mit bipy bis 170° keine Reaktion festgestellt werden; bei höheren Temperaturen entstehen braunschwarze, pyrophore Zersetzungsprodukte.

Das gebildete Cyclopentadien läßt sich bei beiden Reaktionen leicht nachweisen. Dies ist in Hinblick auf die anschließenden Umsetzungen mit solchen Cyclopentadienyl-Metall-π-Komplexen, bei denen die Metalle in höheren Oxydationsstufen vorliegen, von Bedeutung, da es bei diesen bisher noch nicht gelungen ist, das entstehende Oxydationsprodukt des Cyclopentadienylrestes aufzufinden.

Im äußerst luftempfindlichen, paramagnetischen, orangefarbenen π-Cyclopentadienyl-Chrom-Benzol (π-C_5H_5)Cr(C_6H_6) [77], für das ebenfalls Sandwichstruktur nachgewiesen werden konnte (Abb.5) ,

Abb. 5

(π-C_5H_5)Cr(C_6H_6)

besitzt das Chrom die formale Oxydationszahl +I, wobei zu erwarten ist, daß die Verbindung in ihren chemischen Eigenschaften zwischen denen des Dibenzol-chrom(0) Cr(C_6H_6)$_2$ und des π-Dicyclopentadienyl-chrom (π-C_5H_5)$_2$Cr liegt.

Charakteristischerweise setzen die Reaktionen dieser Verbindung mit bipy, phen oder tripy bereits bei Raumtemperatur ein, wobei unter Eliminierung des Benzols und des C_5H_5-Restes wiederum Cr(bipy)$_3$, Cr(phen)$_3$ oder Cr(tripy)$_2$ gemäß :

$$(\pi\text{-}C_5H_5)Cr(C_6H_6) + 3\ \text{bipy} \xrightarrow{60^\circ} Cr(\text{bipy})_3 + C_6H_6 + \{-C_5H_5\}$$

(desgl. mit phen)

$$(\pi\text{-}C_5H_5)Cr(C_6H_6) + 2\ \text{tripy} \xrightarrow{80^\circ} Cr(\text{tripy})_2 + C_6H_6 + \{-C_5H_5\}$$

gebildet werden. Um einen quantitativen Reaktionsablauf zu gewährleisten, empfiehlt es sich allerdings, die Temperatur kurz auf 60-80° zu erhöhen. Wie bereits betont, war es jedoch nicht möglich, darüber Aufschluß zu geben, welches Schicksal der Cyclopentadienylrest bei diesen intramolekularen Redoxreaktionen erleidet.

---

77) E.O.Fischer und H.P.Kögler, Z.Naturforschg. 13b, 197 (1958)

Es kann somit festgestellt werden, daß die Bildungstendenz der 3 oktaedrisch strukturierten Verbindungen $Cr(bipy)_3$, $Cr(phen)_3$ und $Cr(tripy)_2$ ausserordentlich groß ist, und ihre Darstellung aus den verschiedenen Aromaten-Komplexen, wenn man vom $(\pi\text{-}C_5H_5)Cr(C_6H_6)$ absieht, etwa bei den gleichen Temperaturen erfolgt, wie aus $Cr(CO)_6$. Hierüber gibt Tabelle (4) zusammenhängend Auskunft, in der die verschiedenen Reaktionstemperaturen zusammengefaßt sind, und in die auch das $K_6[Cr(CN)_6]$ einbezogen ist.

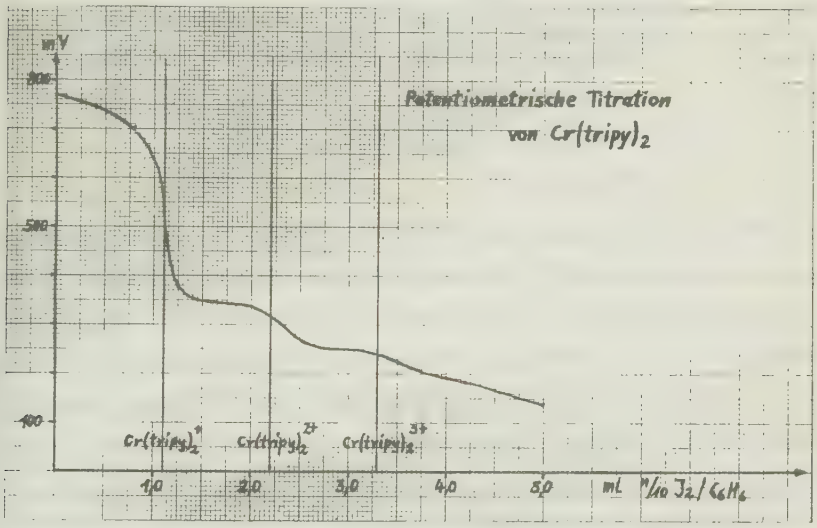
Tab. (4)

	$Cr(bipy)_3$	$Cr(phen)_3$	$Cr(tripy)_2$
$Cr(CO)_6$	205°	205°	160°
$C_6H_6Cr(CO)_3$	180°	220°	160°
$Cr(C_6H_6)_2$	----	----	160°
$Cr(C_6H_5CH_3)_2$	240°	220°	180°
$Cr[C_6H_3(CH_3)_3]_2$	240°	220°	190°
$Cr(C_6H_5C_6H_5)_2$	240°	240°	210°
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr$ [78]	60°	60°	60°
$(\pi\text{-}C_5H_5)Cr(C_6H_6)$	60°	60°	80°
$K_6[Cr(CN)_6]/fl.NH_3$	-60°	-60°	-60°

Die Bildung von Zwischenstufen der Zusammensetzung AmM(tripy) (Am = Aromat; M = Cr, Mo, W) konnte in keinem Fall beobachtet werden. Eine Substitution der Aromaten des Formeltyps $Cr(Am)_2$ durch verschiedene ein-, zwei- oder dreizähnige P-Liganden ist nicht möglich, da die verwendeten tertiären Phosphine bei höheren Temperaturen Zersetzung erleiden.

78) Nach unveröffentlichten Arbeiten von H.Behrens und H.Brandl.

Der Nachweis, daß das Chrom in den erhaltenen Komplexen tatsächlich die Oxydationszahl 0 einnimmt, läßt sich potentiometrisch durch Titration einer Lösung von $Cr(tripy)_2$ in Dimethylformamid (DMF) mit einer benzolischen n/10-Jodlösung erbringen, da nach Zugabe von jeweils 0,5 Mol J_2/g-Atom Cr ein deutlich erkennbarer Äquivalenzpunkt auftritt.



$Cr(tripy)_2 \xrightarrow[DMF]{0,5\ J_2}$ $[Cr(tripy)_2]^+ \xrightarrow[DMF]{0,5\ J_2}$ $[Cr(tripy)_2]^{2+}$ ---→

grün, wenig lösl. braunviolett, lösl. rotviolett, lösl.

$\xrightarrow[DMF]{0,5\ J_2}$ $[Cr(tripy)_2]^{3+}$;

gelb, lösl.

Auf diese Weise läßt sich nach Zugabe von genau 1 Äquivalent Jod zu einer Lösung von $Cr(tripy)_2$ in DMF das bisher unbekannte Bis[tripyridyl(2,2',2")]-chrom(+I)-jodid $Cr(tripy)_2J$ darstellen. Die blauschwarze bis violette Substanz, die in Form von langen,

feinen Nadeln erhalten wird, ist nur wenig luftempfindlich und ist in polaren Lösungsmitteln wie Aceton, THF und DMF gut löslich. Das IR-Spektrum zeigt gegenüber $Cr(tripy)_2$ eine kurzwellige Verschiebung. $Cr(tripy)_2J$ ist paramagnetisch und zeigt in DMF eine molare Leitfähigkeit von $\mu = 57{,}4\ cm^2 \cdot R^{-1} \cdot Mol^{-1}$.

Der bisher ebenfalls noch unbekannte, schön kristallisierte, schwarze Komplex $Mo(tripy)_2J$ läßt sich in analoger Weise durch Titration von $Mo(tripy)_2$ in DMF mit benzolischer n/10 Jodlösung gewinnen:

$$\underset{\text{tief weinrot, lösl.}}{Mo(tripy)_2} \xrightarrow[DMF]{0{,}5\ J_2} \underset{\text{tiefblau, lösl.}}{\left[Mo(tripy)_2\right]^+}$$

Die ionogene Verbindung ($\mu = 106{,}7\ cm^2 \cdot R^{-1} \cdot Mol^{-1}$) ist in unpolaren Lösungsmitteln, wie Petroläther und Cyclohexan, etwas, in polaren Lösungsmitteln wie Aceton, THF und DMF, sehr gut mit tiefblauer Farbe löslich. Im IR-Spektrum des analytisch gesicherten $Mo(tripy)_2J$ sind die Absorptionsbanden des tripy gegenüber dem Elementkomplex in den kurzwelligen Bereich verschoben.
Tabelle (5) zeigt die Farben, die Löslichkeiten und Leitfähigkeiten der beschriebenen Verbindungen in DMF.

Tab.(5). Verschiedene Tripyridyl-Komplexe des Chroms und des Molybdäns.

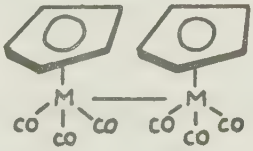
	Farbe	Löslichkeit in DMF	Leitfähigkeit
$Cr(tripy)_2$	schwarz	wenig lösl., Lösung grün	-----
$[Cr(tripy)_2]J$	schwarz-violett	gut lösl., Lösung braunviolett	57,4
$Mo(tripy)_2$	grünschillernd	wenig lösl., Lsg. weinrot	-----
$[Mo(tripy)_2]J$	schwarz	gut lösl., Lsg. tiefblau	106,7

Die analoge Wolframverbindung $[W(tripy)_2]J$ konnte bisher noch nicht im festen Zustand isoliert werden.

Im Anschluß an diese Versuche wurden Substitutionsreaktionen mit bipy, phen und tripy auch auf das purpurrote, in organischen Lösungsmitteln gut lösliche Cyclopentadienyl-Molybdän-Tricarbonyl $[(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3]_2$ [79] ausgedehnt, das eine Metall-Metall-Bindung aufweist und daher dimer strukturiert ist (Abb.6).

Abb. 6

$[(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3]_2$



Auch hier zeigen die bei 180° durchgeführten Versuche, daß die Cyclopentadienylreste des $[(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3]_2$ eliminiert werden. Zusätzlich entstehen bei der Umsetzung mit phen außerdem genau 2,0 Mol CO/Mol $[(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3]_2$ unter quantitativer Bildung von schwarzem, kristallinen $Mo(CO)_2phen_2$:

$$[(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3]_2 + 4\ phen \xrightarrow{180^\circ} \underset{\text{schwarz}}{2\ Mo(CO)_2phen_2} + 2\ CO + 2\{\text{-}C_5H_5\},$$

während unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit bipy nur ein Teil dieser CO-Menge gefunden wird, da hierbei neben dem schwarzen $Mo(CO)_2bipy_2$ auch rotes $MO(CO)_4bipy$ als Nebenprodukt auftritt :

$$[(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3]_2 + 4\ bipy \xrightarrow{180^\circ} \underset{\text{schwarz}}{2\ Mo(CO)_2bipy_2} + 2\ CO + 2\{\text{-}C_5H_5\}$$

Nebenreaktion:

$$Mo(CO)_2bipy_2 + 2\ CO \longrightarrow \underset{\text{rot}}{Mo(CO)_4bipy} + bipy$$

---

79) R.G.Hayter, Inorg.Chem. 2, 1031 (1963)

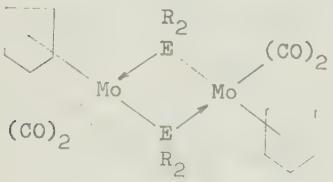
Dagegen gelingt es mit dem stärkeren Komplexbildner tripy, neben den beiden C_5H_5-Resten, sämtliche 6 CO-Gruppen quantitativ gegen den N-Liganden auszutauschen:

$$\left[(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3\right]_2 + 4\ \text{tripy} \xrightarrow{240^\circ} \underset{\text{grünschillernd}}{Mo(\text{tripy})_2} + 6\ CO + 2\ \left\{-C_5H_5\right\}\ .$$

Es sei noch vermerkt, daß bei der gleichen Umsetzung bei 160° mit einem Überschuß an tripy ein Gemisch von $Mo(tripy)_2$ und $Mo(CO)_3$tripy erhalten wird.

Die Bevorzugung der Dicarbonylstufen $Mo(CO)_2phen_2$ und $Mo(CO)_2bipy_2$ steht in Übereinstimmung mit Untersuchungen von H.Behrens und N.Harder[11], bei denen nachgewiesen werden konnte, daß sich auch im $Mo(CO)_6$ selbst in hochsiedenden Lösungsmitteln wie Tetralin bzw. in der Schmelze maximal nur 4 CO-Gruppen durch bipy bzw. phen ersetzen lassen. Mit tripy ist es dagegen ohne weiteres möglich, alle 6 CO-Moleküle unter Bildung von $Mo(tripy)_2$ zu substituieren[18].

Im Gegensatz zu diesen Reaktionen gelang R.G.Hayter[79,80] bei der Einwirkung von Diphosphinen bzw. Diarsinen, wie $R_2P\text{-}PR_2$ (R = CH_3, C_6H_5) bzw. $R_2As\text{-}AsR_2$ (R = CH_3, CF_3) auf $\left[(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3\right]_2$ unter Freisetzung von 2 Molen CO / Mol $\left[(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3\right]_2$ die Darstellung von dimeren Komplexen mit Phosphor- bzw. Arsenbrücken, in denen die beiden C_5H_5-Gruppen noch enthalten sind :



E = P ; R = CH_3, C_6H_5 ;
E = As; R = CH_3, CF_3 .

80) W.R.Cullen und R.G.Hayter, J.Amer.chem.Soc. 86, 1030 (1964)

Nachdem so gezeigt werden konnte, daß bei der Einwirkung von N-Heterocyclen auf Metall-π-Komplexe der formalen Oxydationszahl 0 bzw. +I stets die entsprechenden Metall(0)-Verbindungen auf einfache Weise gebildet werden, soll im weiteren untersucht werden, ob auch Dicyclopentadienyl-Metall-π-Komplexe der Zusammensetzung $M(Cp)_2$ (M = Ni, Co, Fe; Cp = C_5H_5) mit N- und P-Liganden, sowie mit Isonitrilen zur Reaktion gebracht werden können.

II) Substitutionsreaktionen an Dicyclopentadienyl-nickel.

Bereits im Jahr 1952 versuchten E.O.Fischer und W.Pfab[81] an das von Kealy und Pauson[82] entdeckte Dicyclopentadienyl-eisen $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$ (Ferrocen), in dem gemäß der Formulierungen (Abb.7)

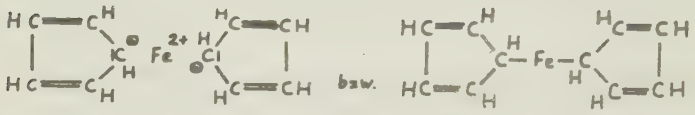


Abb.7

ein koordinativ stark ungesättigtes Eisenatom vorliegen sollte, weitere Liganden wie 1,10-Phenanthrolin oder CO (letzteres sogar bei einem Druck von 150 atm) anzulagern. Diese Reaktionen blieben jedoch erfolglos und hatten eine grundsätzlich andersartige Auffassung über die Struktur dieser Verbindung zur Folge. Wie inzwischen vor allem auch durch röntgenographische Untersuchungen bestätigt werden konnte, bildet das zentrale Fe^{2+}-Ion mit je 6 π-Elektronen der beiden parallel gegenüberstehenden, aromatischen Cyclopentadienyl-Anionen 6 oktaedrisch gerichtete, koordinative Kovalenzen (Sandwichstruktur) und erreicht dadurch Kryptonkonfiguration (Abb.8)

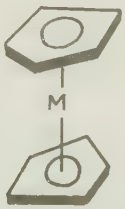


Abb. 8

$(\pi\text{-}C_5H_5)_2M$

nzwischen konnten von nahezu sämtlichen Übergangselementen Cyclo-
entadienyl-Metall-π-Komplexe dargestellt werden, so auch das
icyclopentadienyl-nickel[83] $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ und das Dicyclopenta-
ienyl-kobalt[83] $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co$.

Während es, wie oben dargelegt, nicht gelang, Additions- bzw.
ubstitutionsreaktionen am $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$ mit phen oder CO zu reali-
ieren, konnten im Falle des Dicyclopentadienyl-nickel $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$
it Trialkyl- oder Triarylphosphiten[26] bzw. mit PF_3 [27] durch
ntramolekulare Redox-Reaktionen die Nickel(0)-Komplexe $Ni[P(OR)_3]_4$
zw. $Ni(PF_3)_4$ erhalten werden.

Bekanntlich besitzt das Nickel im paramagnetischen $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$
ormal die Oxydationszahl +II. Daher erscheint es durchaus ein-
euchtend, daß sich diese Verbindung mit flüssigem NH_3 gemäß :

$$\underset{\text{grün}}{(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni} + 6\ NH_3 \xrightarrow[Fl.NH_3]{-33^{o}} \underset{\text{violett}}{[Ni(NH_3)_6]\ (C_5H_5)_2}$$

um salzartigen, violetten Dicyclopentadienyl-hexammin-nickel(+II)
nsetzt, das E.O.Fischer und R.Jira[83] bereits früher aus
$[Ni(NH_3)_6](SCN)_2$ und C_5H_5K im Ammonosystem zugänglich machen konnten,
nd das bereits bei Raumtemperatur im Hochvakuum unter Abgabe
ämtlicher NH_3-Molekeln wieder quantitativ in $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ übergeht.

In ähnlicher Weise verläuft auch die Reaktion mit KCN in
lüssigem NH_3, die zur Bildung von Tetracyanoniccolat(+II) und
yclopentadienyl-Kalium führt[84] :

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni + 4\ KCN \xrightarrow[Fl.NH_3]{20^{o}} K_2[Ni(CN)_4] + 2\ C_5H_5K\ .$$

---

81) E.O.Fischer und W.Pfab, Z.Naturforschg. 7b, 377 (1952)
82) Nature (London) 168, 1039 (1951)
83) E.O.Fischer und R.Jira, Z.Naturforschg. 8b, 217 (1953)
84) Nach unveröffentlichten Untersuchungen von H.Behrens u.W.Aquila.

a) Umsetzungen von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit N-Liganden.

Grundsätzlich andersartig reagiert $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ dagegen mit den N-Heterocyclen bipy, phen und tripy, wobei, wie bei den erwähnten Umsetzungen mit $P(OR)_3$ und PF_3, unter Reduktion die äußerst pyrophoren, kristallisierten Nickel(0)-Komplexe $Ni(bipy)_2$ (blauviolett), $Ni(phen)_2$ (violett) und $Ni(tripy)_2$ (braunschwarz) in quantitativen Ausbeuten gebildet werden, wenn man bei 60 - 120° in Cyclohexan als Lösungsmittel arbeitet :

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni + 2\ bipy \xrightarrow{60^\circ} Ni(bipy)_2 + 2\ \{-C_5H_5\}$$

desgl. mit phen.

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni + 2\ tripy \xrightarrow{60^\circ} Ni(tripy)_2 + 2\ \{-C_5H_5\}.$$

Die entsprechenden Umsetzungen können auch als Schmelzreaktionen im Einschlußrohr bei 120° ausgeführt werden.

Während $Ni(tripy)_2$, in dem bemerkenswerterweise der dreizähnige Ligand nur zweizähnig fungiert, bisher auf anderen Wegen nicht dargestellt werden konnte, erhält man die Verbindungen $Ni(bipy)_2$ bzw. $Ni(phen)_2$ bei der Einwirkung von bipy bzw. phen auf $K_4[Ni(CN)_4]$ in schlechten Ausbeuten (ca. 10 %) [9]. Die drei Nickel(0)-Komplexe zeigen gegenüber den freien Liganden im IR-Spektrum eine Verschiebung der Absorptionsbanden in den langwelligen Bereich. Molekulargewichtsbestimmungen haben ergeben, daß $Ni(bipy)_2$, $Ni(phen)_2$ und $Ni(tripy)_2$ in benzolischer Lösung einkernig vorliegen; die nur in Benzol und DMF etwas löslichen Verbindungen sind diamagnetisch und erweisen sich in DMF als Nichtelektrolyte.

Im Gegensatz zu der Reaktion von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit bipy in Cyclohexan, die bereits bei Raumtemperatur einsetzt, gelingt die quantitative Darstellung von $Ni(bipy)_2$ in flüssigem NH_3 erst

oberhalb 60°. Hierbei ist anzunehmen, daß das primär aus $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ und NH_3 entstehende $[Ni(NH_3)_6](C_5H_5)_2$ sich mit bipy gemäß :

$$[Ni(NH_3)_6](C_5H_5)_2 + 3\ bipy \xrightarrow[fl.NH_3]{60^\circ} [Ni(bipy)_3](C_5H_5)_2$$

umsetzt. Zur Stabilisierung entzieht das zentrale Metallion den beiden C_5H_5-Anionen ein Elektronenpaar und geht dabei in die oktaedrisch konfigurierte Nickel(0)-Verbindung $Ni(bipy)_3$ über. Wie schon J.Chatt und Mitarbeiter[17] feststellen konnten, wandeln sich Nickel(0)-Komplexe der Koordinationszahl 6 freiwillig in Komplexe mit tetraedrischer Anordnung der Liganden um, so daß man schließlich,wie bei den Umsetzungen in Cyclohexan, $Ni(bipy)_2$ erhält.

Es ist durchaus denkbar, daß auch die folgenden Umsetzungen von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit P-Liganden sowie mit Isonitrilen nach diesem Reaktionsschema ablaufen.

Setzt man $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit Lewis-Basen, die schwächere π-Elektronen-Acceptoreigenschaften als die genannten N-Heterocyclen besitzen, wie z.B. Pyridin, um, so läßt sich bei 60° das Auftreten einer tief-weinroten Lösung beobachten. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Pyridins und Waschen mit Petroläther kann eine braunrote, feinkristalline, wenig luftempfindliche Verbindung isoliert werden, in der, wie das IR-Spektrum zeigt, kein Pyridin enthalten ist.

Vermutlich handelt es sich um einen mehrkernigen Cyclopentadienyl-Nickelkomplex, der Bruttozusammensetzung $Ni_2(C_5H_5)_3$. Infolge der sehr mäßigen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist eine Molekulargewichtsbestimmung nicht möglich; es konnte lediglich festgestellt werden, daß die Verbindung, die in DMF etwas löslich ist, keine Leitfähigkeit zeigt.

In diesem neuen Cyclopentadienyl-Nickelkomplex, zu dessen Darstellung das Pyridin nur als "Schrittmacher" fungiert, lassen sich ebenso wie im Dicyclopentadienyl-nickel die C_5H_5-Gruppen gegen bipy austauschen, wobei man schließlich wieder zum blauvioletten Bis[bipyridyl(2,2')]-nickel(O) $Ni(bipy)_2$ gelangt.

b) Umsetzungen von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit P-Liganden.

Nachdem es G.Wilke und Mitarbeitern[8] bzw. H.Behrens und A.Müller[9] gelang, Tetrakis(triphenylphosphin)-nickel(O) $Ni(PPh_3)_4$ auf reduktivem Wege bzw. durch Substitution von $K_4[Ni(CN)_4]$ darzustellen, wurde versucht, diese Verbindung auch aus $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ und PPh_3 in Cyclohexan zu gewinnen. Tatsächlich läßt sich die diamagnetische Verbindung $Ni(PPh_3)_4$, die sich in DMF als Nichtelektrolyt erweist und ein einfaches Molekulargewicht besitzt, in quantitativen Ausbeuten gemäß :

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni + 4\ PPh_3 \xrightarrow{60^\circ} Ni(PPh_3)_4 + 2\ \{\text{-}C_5H_5\}$$

darstellen. Auch hier zeigt das IR-Spektrum wieder eine Verschiebung der PPh_3-Absorptionsbanden gegenüber dem freien Liganden in den langwelligen Bereich.

Mit Triphenylarsin $AsPh_3$ und Triphenylstibin $SbPh_3$ erfolgt bis 80° keine Reaktion; oberhalb 80° tritt Zersetzung unter Abscheidung eines Nickelspiegels auf. Infolge der Zunahme des metallischen Charakters von P --> As --> Sb --> Bi, nimmt die sp^3-Bastardisierung in den entsprechenden Verbindungen ab, was mit einer Verminderung des Dipolmomentes verbunden ist. Somit ist es verständlich, daß sich bei milden Reaktionsbedingungen $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$

nur mit PPh_3 umsetzt, während mit $AsPh_3$, $SbPh_3$ und $BiPh_3$ keine Reaktion eintritt. Arbeitet man bei höheren Reaktionstemperaturen, so treten Zersetzungsprodukte auf.

Nach der erfolgreichen Umsetzung mit PPh_3 wurde schließlich auch noch die Einwirkung von ditertiären und tritertiären P-Liganden auf $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ untersucht. So bildet sich mit 1,2-Bis-(diphenylphosphin)äthan bei 60° in Cyclohexan quantitativ gelbbraunes, diamagnetisches $Ni(Ph_2P\text{-}C_2H_4\text{-}PPh_2)_2$

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni + 2\ Ph_2P\text{-}C_2H_4\text{-}PPh_2 \xrightarrow{60^\circ} Ni(Ph_2P\text{-}C_2H_4\text{-}PPh_2)_2 + 2\{\text{-}C_5H_5\}$$

das bereits von J.Chatt und Mitarbeitern[17] auf reduktivem Wege, bzw. von H.Behrens und A.Müller[9] durch Substitution von $K_4[Ni(CN)_4]$ erhalten werden konnte.

Mit tritertiären P-Liganden wie 1,1,1-Tris(diphenylphosphinmethyl)äthan entsteht unter den gleichen Reaktionsbedingungen orangefarbenes Di[1,1,1-tri(diphenylphosphinmethyl)äthan]-nickel(0), $Ni[CH_3\text{-}C(CH_2PPh_2)_3]_2$:

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni + 2\ CH_3\text{-}C(CH_2PPh_2)_3 \xrightarrow{60^\circ} Ni[CH_3\text{-}C(CH_2PPh_2)_3]_2 + 2\{\text{-}C_5H_5\}$$

In ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften gleicht diese Verbindung dem von J.Chatt und Mitarbeitern[17] auf reduktivem Wege dargestellten Nickel(0)-Komplex. Dies gilt insbesondere auch für die Tatsache, daß zwei Modifikationen existieren, die sich in ihren Farben, Löslichkeiten und Schmelzpunkten unterscheiden. So schmilzt die schwerlösliche, orange-gelbe α-Modifikation, die durch Umkristallisieren aus Benzol-Methanol erhalten wird, bei 225-229° unter Zersetzung, während die durch Erhitzen oder Umkristallisieren aus Petroläther gewonnene, leichtlösliche, tieforange-gefärbte β-Modifikation einen Schmelzpunkt von 203-210° zeigt.

Völlig rein können die beiden Formen nicht erhalten werden, da die Isomeren zu leicht ineinander überführbar sind. Ausgehend von den Eigenschaften der entsprechenden, weniger labilen Palladiumkomplexe schließt J.Chatt[17] für die gelborange α-Form auf oktaedrische Konfiguration, also auf einen Komplex, in dem das Zentralatom Nickel die Koordinationszahl 6 aufweist (Abb.9 A). In der tieforangefarbigen β-Modifikation muß das Metall dagegen eine niedrigere Koordinationszahl einnehmen, wie z.B. in (B), (C) oder (D) (Abb.9). Vermutlich ist (B) die stabilere Anordnung, während (C) und (D) als Übergangsformen auftreten.

Abb.9 ●P_3 = CH_3-C(CH_2PPh_2)$_3$.

Diese Überlegungen konnten nun im Rahmen dieser Arbeit durch magnetische Messungen gestützt werden. Es läßt sich nämlich zeigen, daß die β-Modifikation im festen Zustand diamagnetisch ist, was einer tetraedrischen Anordnung der Liganden entspricht (Abb.10) :

Abb. 10

sp^3-Bastardisierung, diamagnetisch.

Auch nach der Ligandenfeldtheorie muß sich die Verbindung bei der Aufspaltung im tetraedrischen Feld diamagnetisch verhalten (Abb.11):

Abb. 11

Auf Grund von Kernresonanzmessungen [85] ergibt sich dagegen in benzolischer Lösung ein Paramagnetismus von 3,11 B.M., was 2 ungepaarten Elektronen entspricht.
Hieraus kann geschlossen werden, daß sich die tetraedrisch konfigurierte β-Modifikation in die oktaedrisch angeordnete α-Form umgelagert hat, in der das Nickel 4 Elektronen über die Kryptonschale hinaus besitzt. Nach der Ligandenfeldtheorie müssen in diesem Fall bei der Aufspaltung im oktaedrischen Feld 2 ungepaarte Elektronen auftreten (Abb.12):

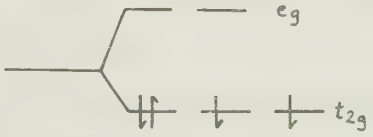


Abb. 12

Auch bei der Einwirkung von UV-Licht auf die tetraedrisch strukturierte β-Modifikation kann eine Umlagerung in das oktaedrisch gebaute α-Isomere beobachtet werden. Während die tieforange, benzolische Lösung von β-$Ni[CH_3\text{-}C(CH_2PPh_2)_3]_2$ bei 445 mμ absor-

85) H.P.Fritz und K.E.Schwarzhans, J.organometal.Chem. I,208 (1964)

biert, wird nach 20 Minuten eine nahezu farblose Lösung von α-$Ni\left[CH_3\text{-}C(CH_2PPh_2)_3\right]_2$ erhalten, die eine UV-Absorption bei 278,7 mμ zeigt.

c) Umsetzungen von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit Isonitrilen.

Die große Bildungstendenz von Tetrakis(isonitril)-nickel(0)-Komplexen zeigt sich darin, daß nach W.Hieber und E.Böckly[48] bzw. H.Behrens und M.Preiß[64] bei der Einwirkung von Phenylisonitril CNPh auf $Ni(CO)_4$ bzw. $K_4\left[Ni(CN)_4\right]$ bereits unter milden Temperaturbedingungen (0° bzw. -33°) gelbes, kristallines $Ni(CNPh)_4$ gebildet wird. In entsprechender Weise verläuft auch die Umsetzung von Methylisonitril $CNCH_3$ mit $K_4\left[Ni(CN)_4\right]$[64], während mit $Ni(CO)_4$ nur die Monocarbonylstufe $Ni(CO)(CNCH_3)_3$ isoliert werden kann.

Es ist daher charakteristisch, daß sich auch die Reaktionen von CNPh bzw. $CNCH_3$ mit $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ in ätherischer Lösung bereits bei 0° abspielen, wobei die diamagnetischen Isonitrilkomplexe $Ni(CNPh)_4$ bzw. $Ni(CNCH_3)_4$ in quantitativen Ausbeuten erhalten werden gemäß:

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni + 4\ CNPh \xrightarrow[\text{Äther}]{0^\circ} Ni(CNPh)_4 + 2\left\{-C_5H_5\right\}$$

(desgl. mit $CNCH_3$).

Auch mit Cyclohexylisonitril $C_6H_{11}NC$ kann bei 0° das Einsetzen einer Reaktion beobachtet werden. Die isolierte, ockerfarbene Substanz enthält jedoch infolge von Polymerisation des Isonitrils nur eine geringe Menge von $Ni(CNC_6H_{11})_4$. Bei noch tieferen Temperaturen tritt keine Reaktion ein.

Insgesamt kann somit festgestellt werden, daß sich Dicyclopentadienyl-nickel in den beschriebenen Reaktionen mit N- und P-Liganden, sowie mit Methyl- und Phenylisonitril quantitativ umsetzt und daher für die Darstellung solcher Nickel(O)-Komplexe besonders geeignet ist.

Entsprechende Reaktionen von Dicyclopentadienyl-eisen $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$ mit verschiedenen N- und P-Liganden führten selbst unter extremsten Reaktionsbedingungen sowohl in organischen Lösungsmitteln, als auch in der Schmelze zu keinem Erfolg. Mit Dicyclopentadienyl-kobalt $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co$ konnten tiefgefärbte Lösungen beobachtet werden, doch ist es bisher nicht möglich gewesen, analysenreine Verbindungen zu isolieren.

C) IR-Absorptionsmessungen an Bis[tripyridyl(2,2',2")]-chrom(0), $Cr(tripy)_2$, Bis[tripyridyl(2,2',2")]-chrom(+I)-jodid, [Cr(tripy) sowie Bis[tripyridyl(2,2',2")]-nickel(0)., $Ni(tripy)_2$.

Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Tripyridyl und Tripyridyl-Komplexen sind in der Literatur infolge ihrer Kompliziertheit bisher noch nicht beschrieben. An Hand der IR-Spektren von Chrom- und Nickel-Tripyridyl-Komplexen wird der Versuch unternommen, wenigstens einige charakteristische Gruppenfrequenzen dieser Komplexe zuzuordnen. Sie werden durch Vergleich des von J.Brandmüller, E.W.Schmid und E.Wachsmann[86] vollständig zugeordneten Pyridinspektrums erhalten. Grundsätzlich sind in den IR-Spektren des Tripyridyls und dessen Komplexe keine isolierten C=C- und C=N-Valenzschwingungen zu erkennen, da infolge ihrer Gleichrassigkeit und der ähnlichen Massen des Kohlenstoff- und Stickstoffatoms naturgemäß starke Kopplungen auftreten.

In den folgenden Tabellen wird das Spektrum des Tripyridyls mit den Spektren der Chrom- und Nickel-Tripyridyl-Verbindungen verglichen.

---

86) Advances in Molecular Spectroscopy by A.Mangini, Vol.I, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, 201, (1962)

Tripyridyl(2,2';2")	$Cr(tripy)_2$ Symmetrie: C_{2v}	$[Cr(tripy)_2]J$	$Ni(tripy)_2$
3078 ss 3040 s 3002 ss ν_{CH} 2978 ss 2920 ss	3055 ss ν_{CH} 3050 ss	3080 ss 3060 ss 3030 ss ν_{CH} 2935 s 2865 ss	3070 s 2935 s ν_{CH} 2855 ss
		1700 s Ober-oder Kombinationston?	1700 ss Ober-oder Kombinationston?
1579 st 1567 sch 1563 st 1555 sch 1476 sch 1470 sch $\nu_{C=C}$ + 1466 m $_{C=N}$ 1453 m 1438 s? 1420 st 1405 m(sch)	1578 s 1565 ss 1518 s 1508 s 1497 s 1445 m $\nu_{C=C}$ 1434 s $_{C=N}$ 1428 s 1423 s 1384 sch 1377 sch 1373 st 1342 m 1317 s-m?	1662 st 1602 st 1582 m 1564 m $\nu_{C=C}$ + 1503 s-m $_{C=N}$ 1478 s-m 1448 st 1423 s 1380 st(b)?	1595 st 1589 st 1565 m 1514 st 1507 sch 1490 s $\nu_{C=C}$ + 1472 m $_{C=N}$ 1455 m 1438 sch 1424 sch 1403 st 1367 sch 1348 m-st 1325 st Schwingungen des an das Metallatom gebundenen Pyridingerüstes, sowie des nicht gebundenen Restes.
1297 s 1276 s 1262 m 1150 sch 1144 m β_{C-H} 1098 m 1091 s 1086 s 1078 m-st 1060 s 1036 m	1298 m-st 1270 ss 1260 ss 1243 m 1143 m β_{C-H} 1118 st 1110 sch 1078 s 1030 s 994 st	1320 s-m 1269 st-sst 1235 st-sst 1168 s 1147 st β_{C-H} 1117 st-sst 1078 m-st 1054 s? 1042 s?	1285 m-st 1243 st 1170 sch 1153 st(b) β_{C-H} 1097 ss 1070 s 1055 m(sch) 1017 st
'in-plane' C-H-Deformationsschwingungen. ν_{C-C} -Schwingungen sind nicht mit berücksichtigt!			
1022 s Ringschwingung?		1026 s-m Ringschwingung?	1008 sch Ringschwingung?

Tripyridyl(2,2';2")	$Cr(tripy)_2$ Symmetrie: C_{2v}	$[Cr(tripy)_2]J$	$Ni(tripy)_2$
993 s-m 986 m-st 961 s 892 s 833 s-m γ_{C-H} 767 sch 759 sst 740 m 734 m-st	952 m 935 m 825 s 777 s 740 sch γ_{C-H} 735 st 719 m 714 m	930 sst(b) 887 sch 825 s-m 777 st 753 sch γ_{C-H} 735 sch	995 m 883 m-st 837 s 775 st 740 m γ_{C-H} 715 s
'out-of-plane' C-H-Deformationsschwingungen.			
666 s C-C oder C-N	666 s C-C oder C-N	666 s C-C oder C-N	666 ss C-C oder C-N?
'out-of-plane' Ring-Deformationsschwingung.			
654 m C-C-C bzw. C-N-C?	642 s C-C-C bzw. C-N-C?	654 s C-C-C bzw. C-N-C?	652 s C-C-C bzw. C-N-C?
'in-plane' Ring-Deformationsschwingung.			
630 s-m 622 s-m	630 s-m 613 s-m	630 m 615 m	632 s-m 622 s
	Ringschwingungen.		

b = breit, m = mittel, s = schwach, sch = Schulter,
ss = sehr schwach, sst = sehr stark, st = stark.

Im Spektrum des $Cr(tripy)_2$ sind die C=C- bzw. die C=N-Valenzschwingungen in charakteristischer Weise stark nach langen Wellen verschoben. Dies weist darauf hin, daß ein erhöhter Metall-Stickstoff-Doppelbindungsanteil vorliegt, so daß man der mesomeren Grenzformel II (Abb.13) das größere Gewicht zusprechen kann.

Abb.13 (I) (II)

Im übrigen stimmt die Anzahl der IR-aktiven Schwingungen zwanglos mit einem C_{2v}-Modell des $Cr(tripy)_2$ überein: (Abb. 14)

Abb. 14

Punktgruppe C_{2v}

Besonders interessant ist das IR-Spektrum des Bis(tripyridyl)-chrom(+I)-Kations, in dem die C=C- bzw. C=N-Valenzschwingungen nach kürzeren Wellen verschoben sind. Da in dieser Verbindung dem Metallatom weniger 3d-Elektronen zur Verfügung stehen als in dem entsprechenden Chrom(0)-Komplex $Cr(tripy)_2$, ist die Metall-Stickstoffbindung gelockert (Abb. 15) :

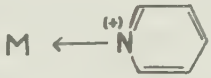


Abb. 15

Die positive Ladung im Komplex bewirkt ein Ansteigen sämtlicher aromatischer C-H- und C-C-Valenzfrequenzen.

Im IR-Spektrum des $Ni(tripy)_2$ sind schließlich charakteristische Absorptionen von nicht koordinierten und an das Nickelatom koordinierte Pyridinringe zu beobachten. Letztere sind in Übereinstimmung mit den Banden des $Cr(tripy)_2$ nach längeren Wellen verschoben. Dabei wird allerdings vorausgesetzt, daß die Kopplung zwischen den einzelnen Pyridinringen des Tripyridyls vernachlässigt werden kann.

Somit kann ausgesagt werden, daß das Tripyridyl im $Ni(tripy)_2$ als zweizähniger Ligand fungiert, so daß das Ni-Atom tetrakoordiniert auftritt.

Einige charakteristische, substituentenabhängige IR-Absorptionsbanden des $H_3C\text{-}C(CH_2PPh_2)_3$ und des $Ni\left[H_3C\text{-}C(CH_2PPh_2)_3\right]_2$.

$H_3C\text{-}C(CH_2PPh_2)_3$	$Ni\left[H_3C\text{-}C(CH_2PPh_2)_3\right]_2$	Phase	Zuordnung
398 sch	418 sch	Nujol	ν_s $P(C_6H_5)_2$
401 s-m	421 s-m		
443 ss	445 ss		ν_s $P\text{-}C_6H_5$
470 s	480 sch		γ $P\text{-}C_6H_5$
484 s	485 s-m		
515 st	508 s-m		ν_{as}-$P(C_6H_5)_2$
	511		
522 st	522 st		
694 sst	696 sst	fest/KBr	ν_2 $P\text{-}C_6H_5$ und γ-Ring ('out-of-plane')
699 sst			
1090 m	1086 m-st		ν_1 $P\text{-}C_6H_5$
1094 sch	1103 sch?		

Da die aromatischen Phosphine bekanntlich geringere π-Acceptoreigenschaften besitzen als die N-Heterocyclen (z.B.Tripyridyl), sind die Metall-Phosphor-Rückgabebindungen dementsprechend nicht so stark ausgebildet wie die Metall-Stickstoff-Bindungen. Dies macht sich auch im IR-Spektrum des $Ni\left[H_3C\text{-}C(CH_2PPh_2)_3\right]_2$ bemerkbar. So sind die ν_1 und ν_2 P-C-Valenzschwingungen nur sehr geringfügig nach längeren Wellen verschoben.

Eine Entscheidung, ob der Ligand $H_3C\text{-}C(CH_2PPh_2)_3$ im Nickel-Komplex zwei- oder dreizähnig fungiert, kann indessen aus dem IR-Spektrum des Komplexes nicht getroffen werden.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L .

A) Arbeitsmethodik.

Die Umsetzungen der verschiedenen Metall-W-Komplexe mit den betreffenden Liganden werden, sowohl bei Schmelzreaktionen als auch beim Arbeiten mit Lösungsmitteln, in Einschlußrohren durchgeführt. Wegen der Luftempfindlichkeit der entstehenden Verbindungen wird stets unter Inertgas-Atmosphäre gearbeitet; dies gilt insbesondere für die verwendeten Solventien, die zur Reinigung im N_2-Strom absolutiert werden. Aromatische Lösungsmittel werden bewußt vermieden, um die Substitution nicht zu erschweren.
Zur Bestimmung evtl. freigesetzten Gases werden die Einschlußrohre an einer Geissler-Pumpe nach Toepler geöffnet; dabei abgepumptes CO wird in jedem Falle einer üblichen Gasanalyse unterzogen und mit $CuCl/NH_3$ absorbiert. Da das gebildete CO (im Gegensatz zum Arbeiten in flüssigem NH_3) nicht mit dem Lösungsmittel reagiert, kann die entstehende Gasmenge sehr genau gemessen werden und als wichtiges Kriterium zur Deutung des Reaktionsverlaufes dienen.
Die IR-Spektren der gebildeten Verbindungen werden mit einem Infracord Spektrophotometer von Perkin-Elmer aufgenommen; Gasanalysen werden an einem Fraktometergerät F6 der gleichen Firma durchgeführt Leitfähigkeiten mit einem Konduktoskop der Firma Lautenschlager, München, und Molekulargewichte auf kryoskopischem Weg ermittelt.

B) Darstellung der Ausgangssubstanzen.

1) $Cr(C_6H_6)_2$ und $Mo(C_6H_6)_2$

Zur Darstellung von $Cr(C_6H_6)_2$ wird nach einer Vorschrift von E.O.Fischer und W.Hafner[23] das durch Umsetzung von wasserfreiem $CrCl_3$ bei Gegenwart von $AlCl_3$ und Al bei 150° in Benzol primär entstehende Kation $[Cr(C_6H_6)_2]^+$ durch alkalische Dithionit-Lösung zum schwarzbraunen $Cr(C_6H_6)_2$ reduziert.

$Cr(C_6H_6)_2$ (208,23)

Ber.: Cr 24,98; C 69,22; H 5,80;
Gef.: Cr 24,74; C 69,61; H 5,81.

Verwendet man an Stelle von $CrCl_3$ wasserfreies $MoCl_5$, so erhält man nach E.O.Fischer und H.O.Stahl[24] in entsprechender Reaktion das kristalline, moosgrüne $Mo(C_6H_6)_2$.

$Mo(C_6H_6)_2$ (252,18)

Ber.: Mo 38,05; C 57,15; H 4,80;
Gef.: Mo 37,83; C 57,41; H 4,99.

2) $(\pi\text{-}C_5H_5)Cr(C_6H_6)$

Durch Einwirkung von wasserfreiem $CrCl_3$ auf ein Grignardgemisch aus C_5H_5MgBr und C_6H_5MgBr im Verhältnis 1 : 1 und anschließender Hydrolyse kann nach E.O.Fischer und H.P.Kögler[77] das orangefarbene, kristalline, im Hochvakuum flüchtige $(\pi\text{-}C_5H_5)Cr(C_6H_6)$ gewonnen werden.

$(\pi\text{-}C_5H_5)Cr(C_6H_6)$ (195,21)

Ber.: Cr 26,84; C 67,68; H 5,68;
Gef.: Cr 26,8 ; C 67,93; H 5,36.

3) $C_6H_6Cr(CO)_3$

Das zitronengelbe, nicht luftempfindliche $C_6H_6Cr(CO)_3$ wird nach einer Vorschrift von E.O.Fischer und K.Oefele[87] durch direkte Reaktion von $Cr(CO)_6$ und $Cr(C_6H_6)_2$ in N_2-gesättigtem, absoluten Benzol bei 220° erhalten.

$C_6H_6Cr(CO)_3$ (214,16)
Ber.: Cr 24,29; C 50,47; H 2,82;
Gef.: Cr 24,13; C 50,25; H 3,0 .

4) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2MoH_2$ und $(\pi\text{-}C_5H_5)_2WH_2$

Die präparative Darstellung des für die weiteren Umsetzungen benötigten $(\pi\text{-}C_5H_5)_2MoH_2$ bzw. $(\pi\text{-}C_5H_5)_2WH_2$ erfolgt nach G.Wilkinson und Mitarbeitern[76] durch Umsetzung von frisch sublimiertem $MoCl_5$ bzw. WCl_6 mit C_5H_5Na und $NaBH_4$ in THF unter Eiskühlung. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand sublimiert, wobei die in gelben, luftempfindlichen Kristallen anfallenden Verbindungen $(\pi\text{-}C_5H_5)_2MoH_2$ und $(\pi\text{-}C_5H_5)_2WH_2$ erhalten werden.

$(\pi\text{-}C_5H_5)_2MoH_2$ (228,15)
Ber.: Mo 42,06; C 52,64; H 5,30;
Gef.: Mo 42,3 ; C 52,38; H 5,11.

$(\pi\text{-}C_5H_5)_2WH_2$ (316,06)
Ber.: W 58,17; C 38,00; H 3,83;
Gef.: W 58,38; C 38,32; H 4,16.

5) $\left[(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3\right]_2$

Der dimere Komplex $\left[(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3\right]_2$ entsteht nach einer Vorschrift von R.G.Hayter[79] direkt beim Erhitzen von $Mo(CO)_6$ mi

87) Chem.Ber. 90, 2532 (1957)

Dicyclopentadien unter Rückfluß. Nach sorgfältigem Waschen mit Hexan und Umkristallisieren aus Pentan und Dichlormethan wird die analysenreine, purpurrote Verbindung erhalten.

$[(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3]_2$ (490,14)

Ber.: Mo 39,15; C 39,21; H 2,06;
Gef.: Mo 38,8 ; C 39,65; H 2,11.

6) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$

Nach G.Wilkinson und Mitarbeitern[88] wird $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ in 60%-iger Ausbeute bei der Umsetzung von Ni(II)-Acetylacetonat[89] mit C_5H_5MgBr in Benzol dargestellt. Nach Sublimieren des Rohproduktes wird das dunkelgrüne, kristalline $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ durch seinen Schmelzpunkt (171-173°) identifiziert.

$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ (188,90)

Ber.: Ni 31,08; C 63,58; H 5,34;
Gef.: Ni 31,2 ; C 63,76; H 5,61.

---

88) G.Wilkinson, P.L.Pauson und F.A.Cotton, J.Amer.chem.Soc. 76, 1970 (1954)

89) F.Gach, Mh.Chem. 21, 98 (1900)

C) Substitutionsreaktionen an Metall-π-Komplexen der VI.Neben-
gruppe mit N-Heterocyclen .

I) Die Darstellung von Chrom(0)-Komplexen.

1) Darstellung von $Cr(bipy)_3$:

a) aus $(\pi\text{-}C_5H_5)Cr(C_6H_6)$

Einwaage: 174 mg (0,89 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)Cr(C_6H_6)$ und 625 mg (4,01 mMol) bipy (Molverh. 1:4,5)

Lösungsmittel: 10 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 60°

Reaktionszeit: 48 Stunden

Überschüssiges bipy wird mit Benzol und Äthanol herausgewaschen. Da $Cr(bipy)_3$ schon bei einer so niedrigen Temperatur von 60° gebildet wird, liegt die Verbindung in sehr feiner Verteilung vor und ist daher extrem pyrophor.

Ausbeute: 176 mg (38% d.Th.) .

$Cr(C_{10}H_8N_2)_3$ (520,58)
Ber.: Cr 9,99; C 69,22; H 4,65;
Gef.: Cr 9,65; C 68,1 ; H 4,83.

b) aus $C_6H_6Cr(CO)_3$

Einwaage: 100 mg (0,47 mMol) $C_6H_6Cr(CO)_3$ und 360 mg (2,31 mMol) bipy (Molverh. 1:4,9)

Lösungsmittel: 10 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 180°

Reaktionszeit: 5 Tage

Gasanalyse: 30,6 ml CO (2,92 Mol CO / Mol $C_6H_6Cr(CO)_3$)

Ausbeute: 100 mg (41% d.Th.).

$Cr(C_{10}H_8N_2)_3$ (520,58)

Ber.: Cr 9,99; C 69,22; H 4,65; N 16,14;
Gef.: Cr 9,73; C 69,65; H 4,59; N 16,19.

$Cr(bipy)_3$, das in Form von schwarzen, diamagnetischen, höchst pyrophoren Kristallen erhalten wird, zeigt in DMF keine Leitfähigkeit. Da die Verbindung in organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist, kann das Molekulargewicht nicht bestimmt werden.

2) Darstellung von $Cr(phen)_3$:

a) aus $(\pi\text{-}C_5H_5)Cr(C_6H_6)$

Einwaage: 174 mg (0,89 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)Cr(C_6H_6)$ und 725 mg (4,01 mMol) phen (Molverh. 1:4,5)

Lösungsmittel: 10 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 60°

Reaktionszeit: 48 Stunden

Überschüssiges phen wird mit Benzol und Äthanol herausgelöst. Wie unter (I1a) angeführt, ist die Verbindung extrem pyrophor.

Ausbeute: 230 mg (43% d.Th.).

$Cr(C_{12}H_8N_2)_3$ (592,70)

Ber.: Cr 8,75; C 72,91; H 4,06;
Gef.: Cr 8,53; C 71,89; H 4,88.

b) aus $C_6H_6Cr(CO)_3$

Einwaage: 97 mg (0,45 mMol) $C_6H_6Cr(CO)_3$ und 424 mg (2,36 mMol) phen (Molverh. 1:5,2)

Lösungsmittel: 10 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 220°

Reaktionszeit: 24 Stunden

Gasanalyse: 29,6 ml CO (2,91 Mol CO / Mol $C_6H_6Cr(CO)_3$)

Ausbeute: 130 mg (48% d.Th.).

$Cr(C_{12}H_8N_2)_3$ (592,70)

Ber.: Cr 8,75; C 72,91; H 4,06; N 14,28;
Gef.: Cr 8,65; C 73,48; H 3,90; N 13,92.

$Cr(phen)_3$, das wie $Cr(bipy)_3$ schon von H.Behrens und N.Harder[11] aus $Cr(CO)_6$ und phen bzw. bipy und von S.Herzog und Mitarbeitern[12,13] auf reduktivem Wege dargestellt werden konnte, ist höchst pyrophor und zeigt in DMF keine Leitfähigkeit. Eine Molekulargewichtsbestimmung ist wegen der Schwerlöslichkeit von $Cr(phen)_3$ in organischen Lösungsmitteln nicht möglich.

3) Darstellung von $Cr(tripy)_2$:

a) aus $Cr(C_6H_6)_2$

Einwaage: 125 mg (0,6 mMol) $Cr(C_6H_6)_2$ und 420 mg (1,8 mMol) tripy (Molverh. 1:3)

Lösungsmittel: 10 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 160°

Reaktionszeit: 4 Tage

Überschüssiges tripy wird mit warmem Cyclohexan ausgewaschen.

Ausbeute: 190 mg (61% d.Th.).

$Cr(C_{15}H_{11}N_3)_2$ (518,59)

Ber.: Cr 10,04; C 69,36; H 4,32; N 16,28;
Gef.: Cr 9,93; C 69,03; H 4,04; N 16,02.

b) aus $(\pi\text{-}C_5H_5)Cr(C_6H_6)$

Einwaage: 80 mg (0,41 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)Cr(C_6H_6)$ und 290 mg (1,24 mMol) tripy (Molverh. 1:3)

Lösungsmittel: 10 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 80°

Reaktionszeit: 5 Stunden

Ausbeute: 120 mg (56% d.Th.).

$Cr(C_{15}H_{11}N_3)_2$ (518,59)

Ber.: Cr 10,04; C 69,36; H 4,32; N 16,28;
Gef.: Cr 9,63; C 69,71; H 4,28; N 15,96.

c) aus $C_6H_6Cr(CO)_3$

Einwaage: 100 mg (0,47 mMol) $C_6H_6Cr(CO)_3$ und 330 mg (1,41 mMol) tripy (Molverh. 1:3)

Lösungsmittel: 10 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 160°

Reaktionszeit: 4 Tage

Gasanalyse: 30,9 ml CO (2,95 Mol CO / Mol $C_6H_6Cr(CO)_3$)

Ausbeute: 135 mg (55,7% d.Th.).

$Cr(C_{15}H_{11}N_3)_2$ (518,59)

Ber.: Cr 10,04; C 69,36; H 4,32; N 16,28;
Gef.: Cr 9,95; C 69,11; H 3,91; N 16,16.

Das für die Umsetzungen benötigte tripy wird nach einer Vorschrift von F.H.Burstall[90] dargestellt.

Das schwarze, feinkristalline $Cr(tripy)_2$ erweist sich analytisch und IR-spektroskopisch identisch mit der von H.Behrens und U.Anders[18] aus $Cr(CO)_6$ und tripy erhaltenen Verbindung. In DMF zeigt $Cr(tripy)_2$ keine Leitfähigkeit. Das Molekulargewicht konnte wegen der zu geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln bisher noch nicht bestimmt werden.

---

90) J.chem. Soc. (London) 1938, 1662

$Cr(bipy)_3$, $Cr(phen)_3$ und $Cr(tripy)_2$ lassen sich auch durch Umsetzung von Ditoluol-chrom(0) $Cr(C_6H_5CH_3)_2$, Dimesitylen-chrom(0) $Cr[C_6H_3(CH_3)_3]_2$ und Bis(diphenyl)-chrom(0) $Cr(C_6H_5C_6H_5)_2$ mit den entsprechenden N-Liganden erhalten[74] .

II) Die Darstellung von Molybdän(0)-Komplexen.

1) Darstellung von $Mo(bipy)_3$:

aus $Mo(C_6H_6)_2$

Einwaage: 186 mg (0,74 mMol) $Mo(C_6H_6)_2$ und 524 mg (3,36 mMol) bipy (Molverh. 1:4,5)

Lösungsmittel: 10 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 160°

Reaktionszeit: 8 Tage

Überschüssiges bipy wird durch Waschen mit Benzol herausgelöst.

Ausbeute: 250 mg (60% d.Th.).

$Mo(C_{10}H_8N_2)_3$ (564,51)

Ber.: Mo 17,00; C 63,83; H 4,28; N 14,89;
Gef.: Mo 17,22; C 63,97; H 4,53; N 14,57.

$Mo(bipy)_3$, das schon von S.Herzog und R.Taube[13] auf reduktivem Wege dargestellt werden konnte, wird in Form von schwarzen, metallisch glänzenden Kristallen erhalten, die in DMF keine Leitfähigkeit zeigen. In organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung schwer löslich, daher ist eine Molekulargewichtsbestimmung nicht möglich.

2) Darstellung von $Mo(phen)_3$:

aus $(\pi\text{-}C_5H_5)_2MoH_2$

Einwaage: 92 mg (0,40 mMol) (π-$C_5H_5)_2MoH_2$ und 326 mg (1,81 mMol) phen (Molverh. 1:4,5)

Lösungsmittel: 10 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 170°

Reaktionszeit: 48 Stunden

Die erhaltene Substanz wird zur Entfernung des überschüssigen phen mehrmals mit heißem Benzol gewaschen.

Das ausgetauschte Cyclopentadien kann gaschromatographisch mit einer Säule von Siliconöl AP 100 auf Kieselgur (20g : 100g) bei einer Ofentemperatur von 160° nachgewiesen werden.

Ausbeute: 186 mg (72% d.Th.).

$Mo(C_{12}H_8N_2)_3$ (636,57)

Ber.: Mo 15,07; C 67,93; H 3,80; N 13,20;
Gef.: Mo 15,34; C 68,49; H 4,02; N 12,89.

Die bisher unbekannte Verbindung erweist sich analytisch und IR-spektroskopisch eindeutig als $Mo(phen)_3$. In DMF zeigen die luftempfindlichen, schwarzen Kristalle keine Leitfähigkeit. Das Molekulargewicht kann wegen der zu geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln nicht bestimmt werden.

3) Darstellung von $Mo(tripy)_2$

a) aus $Mo(C_6H_6)_2$

Einwaage: 195 mg (0,77 mMol) $Mo(tripy)_2$ und 470 mg (2,02 mMol) tripy (Molverh. 1:2,6)

Lösungsmittel: 10 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 160°

Reaktionszeit: 48 Stunden

Überschüssiges tripy wird durch Waschen mit heißen Cyclohexan entfernt.

Ausbeute: 280 mg (64% d.Th.).

$Mo(C_{15}H_{11}N_3)_2$ (562,49)

Ber.: Mo 17,06; C 64,06; H 3,94; N 14,94;
Gef.: Mo 17,2 ; C 64,33; H 3,96; N 15,12.

b) aus $(\pi\text{-}C_5H_5)_2MoH_2$

Einwaage: 86 mg (0,38 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2MoH_2$ und 264 mg (1,13 mMol) tripy (Molverh. 1:3)

Lösungsmittel: 10 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 170°

Reaktionszeit: 48 Stunden

Wie unter (II,2) kann das freigesetzte C_5H_6 gaschromatographisch nachgewiesen werden.

Ausbeute: 165 mg (78% d.Th.).

$Mo(C_{15}H_{11}N_3)_2$ (562,49)

Ber.: Mo 17,06; C 64,06; H 3,94; N 14,94;
Gef.: Mo 17,19; C 64,15; H 3,80; N 14,72.

c) aus $\left[(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3\right]_2$

Einwaage: 245 mg (0,5 mMol) $\left[(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3\right]_2$ und 700 mg (3 mMol) tripy (Molverh. 1:6)

Lösungsmittel: 20 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 240°

Reaktionszeit: 4 Tage

Gasanalyse: 65,9 ml CO (5,88 Mol CO / Mol $\left[(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3\right]_2$)

Ausbeute: 420 mg (75% d.Th.).

$Mo(C_{15}H_{11}N_3)_2$ (562,49)

Ber.: Mo 17,06; C 64,06; H 3,94; N 14,94;
Gef.: Mo 17,2 ; C 63,84; H 3,67; N 14,66.

Das schön kristallisierende, luftempfindliche, grünschillernde $Mo(tripy)_2$ ist identisch mit der von H.Behrens und U.Anders[18] aus $Mo(CO)_6$ und tripy dargestellten Verbindung. In DMF erweist sich $Mo(tripy)_2$ als Nichtelektrolyt; eine Bestimmung des Molekulargewichts ist wegen der zu geringen Löslichkeit nicht möglich.

4) Darstellung von $Mo(CO)_2bipy_2$:

aus $\left[(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3\right]_2$

Einwaage: 250 mg (0,51 mMol) $\left[(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3\right]_2$ und 470 mg (3,02 mMol) bipy (Molverh.1:5,9)

Lösungsmittel: 20 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 180°

Reaktionszeit: 5 Tage

Gasanalyse: 14,2 ml CO (1,24 Mol CO / Mol $\left[(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3\right]_2$)

Das Reaktionsprodukt wird 48 Stunden lang mit Benzol extrahiert, um das im Verlaufe einer Nebenreaktion gebildete $Mo(CO)_4bipy$ abzutrennen.

Ausbeute: 260 mg (55% d.Th.).

$Mo(CO)_2(C_{10}H_8N_2)_2$ (464,34)

Ber.: Mo 20,66; C 56,91; H 3,47; N 12,07;
Gef.: Mo 20,9 ; C 57,21; H 4,4 ; N 11,92.

Das schwarze, kristalline $Mo(CO)_2bipy_2$, das in organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist, konnte schon früher von H.Behrens und N.Harder[11] aus $Mo(CO)_6$ und bipy zugänglich gemacht werden. Die Verbindung zeigt in DMF keine Leitfähigkeit. Das in Benzol gut lösliche, rote $Mo(CO)_4bipy$, das bei dieser Reaktion als Nebenprodukt erhalten wird, konnte IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

5) Darstellung von $Mo(CO)_2phen_2$:

aus $[(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3]_2$

Einwaage: 250 mg (0,51 mMol) $[(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3]_2$ und 550 mg (3,06 mMol) phen (Molverh. 1:6)

Lösungsmittel: 20 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 180°

Reaktionszeit: 5 Tage

Gasanalyse: 22,5 ml CO (1,97 Mol CO / Mol $[(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3]_2$)

Das Reaktionsprodukt wird durch Extraktion mit Benzol von überschüssigem phen befreit.

Ausbeute: 372 mg (71% d.Th.).

$Mo(CO)_2(C_{12}H_8N_2)_2$ (512,38)

Ber.: Mo 18,72; C 60,95; H 3,15; N 10,93;
Gef.: Mo 18,99; C 60,56; H 3,10; N 11,28.

$Mo(CO)_2phen_2$, das in Form von schwarzen Kristallen erhalten wird und in DMF keine Leitfähigkeit zeigt, kann nach H.Behrens und W.Harder[11] auch durch Substitution von $Mo(CO)_6$ mit bipy dargestellt werden.

III) Die Darstellung von Wolfram(0)-Komplexen.

1) Darstellung von $W(phen)_3$:

aus $(\pi\text{-}C_5H_5)_2WH_2$

Einwaage: 152 mg (0,48 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2WH_2$ und 387 mg (2,15 mMol) phen (Molverh. 1:4,5)

Lösungsmittel: 10 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 170°

Reaktionszeit: 48 Stunden

Zur Entfernung des überschüssigen phen wird das Reaktionsprodukt mehrmals mit heißem Benzol gewaschen.

Ausbeute: 237 mg (68% d.Th.).

$W(C_{12}H_8N_2)_3$ (724,48)

Ber.: W 25,38; C 59,68; H 3,34; N 11,60;
Gef.: W 25,1 ; C 59,54; H 3,83; N 11,89.

Wie unter (II,2) beschrieben, ist auch bei dieser Umsetzung der gaschromatographische Nachweis des freigesetzten C_5H_6 möglich.

Die bisher unbekannte, luftempfindliche Verbindung $W(phen)_3$ wird in Form von schwarzen, schwerlöslichen, diamagnetischen Kristallen erhalten.Das Molekulargewicht kann wegen der zu geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln nicht bestimmt werden.

2) Darstellung von $W(tripy)_2$:

aus $(\pi\text{-}C_5H_5)_2WH_2$

Einwaage: 142 mg (0,45 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2WH_2$ und 315 mg (1,35 mMol) tripy (Molverh. 1:3)

Lösungsmittel: 10 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 200°

Reaktionszeit: 48 Stunden

Überschüssiges tripy wird durch Waschen mit heißem Cyclohexan entfernt.

Ausbeute: 178 mg (61% d.Th.).

$W(C_{15}H_{11}N_3)_2$ (650,40)

Ber.: W 28,27; C 55,40; H 3,41; N 12,92;
Gef.: W 28,4 ; C 55,32; H 4,09; N 12,62.

Wie unter (II,2) beschrieben, kann auch das bei dieser Reaktion freigesetzte C_5H_6 gaschromatographisch nachgewiesen werden. $W(tripy)_2$, das in Form von messingglänzenden, luftempfindlichen Kristallen erhalten wird, ist diamagnetisch und zeigt das gleiche IR-Spektrum wie die von H.Behrens und U.Anders[18] aus $W(CO)_6$ und tripy dargestellte Verbindung. Infolge der geringen Löslichkeit von $W(tripy)_2$ in organischen Solventien ist eine Molekulargewichtsbestimmung nicht möglich.

D) Jodometrische Titration von $Cr(tripy)_2$ und $Mo(tripy)_2$.

I) Die Darstellung von $\left[Cr(tripy)_2\right]J$:

Zu 56,4 mg (0,109 mMol) $Cr(tripy)_2$ in 300 ml absolutem, N_2-gesättigten DMF werden 13,8 mg (0,0545 mMol) Jod (1 Äquivalent) in benzolischer Lösung zugefügt. Nach Ausfällen mit Petroläther und etwas THF wird das paramagnetische $\left[Cr(tripy)_2\right]J$, das in unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan und Petroläther nur mäßig, in polaren Lösungsmitteln wie Aceton, THF und DMF gut löslich ist, in Form von blauschwarzen bis violetten, langen Nadeln erhalten, die nur wenig luftempfindlich sind.

Ausbeute: 31 mg (44% d.Th.).

$Cr(C_{15}H_{11}N_3)_2J$ (645,45)

Ber.: C 55,83; H 3,44; N 13,02; J 19,66;
Gef.: C 55,5 ; H 3,83; N 12,96; J 19,5 .

Äquivalenzleitfähigkeit: 9,2 mg $\left[Cr(tripy)_2\right]J$ in 20,06 ml DMF

$\varkappa_{20}{}^{o} = 4{,}07 \cdot 10^{-5}\,\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$;

$v = 1405\ l \cdot Mol^{-1}$;

$\mu = 57{,}4\ cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot Mol^{-1}$.

II) Die Darstellung von $[Mo(tripy)_2]J$:

Gibt man zu einer Lösung von 67,8 mg (0,12 mMol) $Mo(tripy)_2$ in 300 ml DMF genau 15,3 mg (0,06 mMol) Jod (1 Äquivalent) in benzolischer Lösung, so kann nach dem Abziehen der organischen Lösungsmittel und vorsichtigem Waschen mit Petroläther $[Mo(tripy)_2]J$ in Form von schwarzen Kristallen erhalten werden, die in polaren Lösungsmitteln wie Aceton, THF und DMF sehr gut, in unpolaren Lösungsmitteln wie Petroläther und Cyclohexan etwas löslich sind.

Ausbeute: 20 mg (24% d.Th.).

$Mo(C_{15}H_{11}N_3)_2J$ (689,39)

Ber.: C 52,27; H 3,22; N 12,19; J 18,40;
Gef.: C 51,6 ; H 3,14; N 11,75; J 18,2 .

Äquivalenzleitfähigkeit: 24,8 mg $[Mo(tripy)_2]J$ in 20,06 ml DMF

$\varkappa_{20^o} = 1{,}92 \cdot 10^{-4}\,\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$;

$v = 556\ l \cdot Mol^{-1}$;

$\mu = 106{,}7\ cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot Mol^{-1}$.

E) Umsetzungen von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit verschiedenen Komplexliganden.

I) Umsetzungen von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit N-Liganden.

Zur Darstellung von $Ni(bipy)_2$ werden 236 mg (1,25 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit 590 mg (3,78 mMol) bipy (Molverh. 1:3) in Cyclohexan im Einschlußrohr auf 60° erwärmt. Die Reaktion, die bereits bei Raumtemperatur einsetzt, verläuft bei 60° nach 12 Stunden quantitativ. Die blauviolette, kristalline Verbindung, die in Spuren in Cyclohexan mit tiefblauer Farbe löslich ist, wird durch Waschen mit Benzol von überschüssigem

bipy befreit. Die höchst pyrophore, diamagnetische Substanz, die in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Petroläther, THF, Cyclohexan nur mäßig löslich ist, und in DMF keine Leitfähigkeit zeigt, erweist sich als identisch mit $Ni(bipy)_2$, das von H.Behrens und A.Müller[9] aus $K_4[Ni(CN)_4]$ und bipy dargestellt werden konnte.

Ausbeute: 384 mg (83% d.Th.).

$Ni(C_{10}H_8N_2)_2$ (371,09)

Ber.: Ni 15,85; C 64,69; H 4,35; N 15,11;
Gef.: Ni 16,0 ; C 64,35; H 4,39; N 15,05.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ber.: 371,09
gef.: 313 .

Zur Darstellung von $Ni(bipy)_2$ in der Schmelze werden 270 mg (1,43 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ und 2,23 g (14,3 mMol) bipy (Molverh. 1:10) im Einschlußrohr auf 120° erwärmt. Nach 15 Stunden wird der tiefblaue bis violette Schmelzkuchen mit Benzol gewaschen und durch Analyse und IR-Spektrum als $Ni(bipy)_2$ identifiziert.

Ausbeute: 280 mg (53% d.Th.).

$Ni(C_{10}H_8N_2)_2$ (371,09)

Ber.: Ni 15,85; C 64,69; H 4,35; N 15,11;
Gef.: Ni 15,63; C 64,23; H 4,47; N 14,83.

Die Darstellung von $Ni(bipy)_2$ in flüssigem NH_3 erfolgt durch Umsetzung von 420 mg (2,2 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit 1030 mg (6,6 mMol) bipy (Molverh. 1:3). Bei Raumtemperatur entsteht zunächst die hellviolette Verbindung $[Ni(NH_3)_6](C_5H_5)_2$; erst bei 60° erhält man nach 3 Tagen einen blauvioletten, kristallinen Bodenkörper, der sich als $Ni(bipy)_2$ erweist. Nach dem Abkondensieren des NH_3 wird überschüssiges bipy durch mehrmaliges Waschen mit Benzol herausgelöst.

Ausbeute: 520 mg (63% d.Th.).

$Ni(C_{10}H_8N_2)_2$ (371,09)

Ber.: Ni 15,85; C 64,69; H 4,35; N 15,11;
Gef.: Ni 15,70; C 65,05; H 4,62; N 14,76;

Zur Darstellung von $Ni(phen)_2$ werden 188,7 mg (1 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit 540 mg (3 mMol) phen (Molverh. 1:3) in Cyclohexan umgesetzt. Die Reaktion, die bereits bei Raumtemperatur einsetzt, verläuft nach 15 Stunden bei 60° quantitativ. Die Aufarbeitung des pyrophoren, feinkristallinen, violetten $Ni(phen)_2$, das diamagnetisch ist und in DMF keine Leitfähigkeit zeigt, erfolgt, wie schon bei $Ni(bipy)_2$ beschrieben.

Ausbeute: 306 mg (73% d.Th.).

$Ni(C_{12}H_8N_2)_2$ (419,17)

Ber.: Ni 14,01; C 68,81; H 3,80; N 13,38;
Gef.: Ni 13,96; C 68,51; H 3,77; N 13,35.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ber.: 419,17
gef.: 357

Zur Darstellung von $Ni(tripy)_2$ werden 117 mg (0,62 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit 435 mg (1,86 mMol) tripy (Molverh. 1:3) in Cyclohexan auf 120° erhitzt. Nach 48 Stunden bilden sich im Einschlußrohr feine, braunschwarze Kristalle, die in Cyclohexan mit braunroter Farbe etwas löslich sind. Die Reinigung erfolgt durch Auflösen des Rohprodukts in wenig Benzol und Ausfällen mit Petroläther. Die außerordentlich luftempfindliche, diamagnetische Verbindung, die in DMF keine Leitfähigkeit zeigt, erweist sich analytisch und IR-spektroskopisch als $Ni(tripy)_2$.

Ausbeute: 230 mg (44% d.Th.).

$Ni(C_{15}H_{11}N_3)_2$ (525,26)

Ber.: Ni 11,18; C 68,60; H 4,22; N 16,00;
Gef.: Ni 11,03; C 68,73; H 5,3 ; N 15,86;

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ber.: 525,26
gef.: 503 .

II) Umsetzungen von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit P-Liganden.

Zur Darstellung von $Ni(PPh_3)_4$ werden 752 mg (3,99 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit 6,3 g (24 mMol) PPh_3 (Molverh. 1:6) in 25 ml Cyclohexan bei 60° zur Reaktion gebracht. Nach 48 Stunden entsteht eine ziegelbraune Verbindung, die sich teilweise mit rotbrauner Farbe in Cyclohexan löst und die durch Ausfällen mit Petroläther aus einer benzolischen Lösung analysenrein erhalten wird. Das so dargestellte diamagnetische $Ni(PPh_3)_4$ erweist sich in DMF als Nichtelektrolyt. Die Molekulargewichtsbestimmung zeigt, daß die Verbindung in Benzol in monomerer Form vorliegt. Ausbeute: 2,6 g (59% d.Th.).

$Ni\left[P(C_6H_5)_3\right]_4$ (1107,78)

Ber.: Ni 5,30; C 78,1; H 5,41; P 11,19;
Gef.: Ni 5,41; C 77,6; H 5,39; P 11,43.

Zur Darstellung von $Ni(DP)_2$ (DP = $Ph_2P\text{-}C_2H_4\text{-}PPh_2$) werden 752 mg (3,99 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit 4,77 g (12 mMol) $C_2H_4(PPh_2)_2$, das nach einer Vorschrift von W.Hewertson und H.R.Watson[91] erhalten wird, (Molverh. 1:3) in 25 ml Cyclohexan 12 Stunden lang auf 60° erwärmt. Nach Auflösen des Rohproduktes in Benzol

91) W.Hewertson und H.R.Watson, J.chem.Soc.(London) 1962, 1490

und Fällen mit Petroläther kann die gelbbraune, kristalline, luftempfindliche, diamagnetische Verbindung, die in DMF keine Leitfähigkeit zeigt, analytisch und IR-spektroskopisch als $Ni(DP)_2$ bestimmt werden.

Ausbeute: 2,1 g (61% d.Th.).

Schmelzpunkt gef.: 256° (nach J.Chatt und H.R.Watson[17] 253-256°)

$Ni[(C_6H_5)_2P\text{-}C_2H_4\text{-}P(C_6H_5)_2]_2$ (855,05)

Ber.: Ni 6,92; C 72,88; H 5,68; P 14,52;
Gef.: Ni 7,16; C 72,61; H 5,14; P 14,92.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ber.: 855,05
gef.: 811 .

Zur Darstellung von $Ni(TP)_2$ (TP = $CH_3\text{-}C(CH_2\text{-}PPh_2)_3$) werden 201 mg (1,06 mMol) (π-$C_5H_5)_2Ni$ mit 1,99 g (3,18 mMol) TP, das nach einer Vorschrift von W.Hewertson und H.R.Watson[91] erhalten wird, (Molverh. 1:3) in 20 ml Cyclohexan umgesetzt. Nach 12 Stunden bei 60° bilden sich große, orangefarbene Kristalle, die zur Reinigung aus Benzol/Petroläther umgefällt werden. $Ni(TP)_2$ erweist sich in DMF als Nichtelektrolyt, ist in fester Form diamagnetisch und zeigt bei Kernresonanzmessungen in benzolischer Lösung einen Paramagnetismus von 3,11 B.M.

Ausbeute: 765 mg (55% d.Th.).

Schmelzpunkt gef.: 205° (Zersetzung); nach J.Chatt und H.R.Watson[17] 203-210° unter Zersetzung.

$Ni[CH_3\text{-}C(CH_2PPh_2)_3]_2$ (1308,10)

Ber.: Ni 4,49; C 75,27; H 6,01; P 14,21;
Gef.: Ni 4,46; C 74,98; H 5,67; P 14,36.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ber.: 1308,10
gef.: 1230

III) Umsetzungen von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit Isonitrilen.

Zur Darstellung von $Ni(CNPh)_4$ werden 220 mg (1,16 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit etwa dem zehnfachen Überschuß an Phenylisonitril, das nach einer Vorschrift von C.Grundmann[92] erhalten wird, in Diäthyläther bei 0° umgesetzt. Nach ca. 30 Minuten ist das grüne $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ restlos verbraucht und es scheidet sich $Ni(CNPh)_4$ in Form von gelben Nadeln ab. Zur Reinigung wird die isolierte Verbindung solange mit kaltem Äther gewaschen, bis kein Geruch nach Isonitril mehr festzustellen ist. Das IR-Spektrum des erhaltenen diamagnetischen $Ni(CNPh)_4$, das in DMF keine Leitfähigkeit zeigt, ist identisch mit der von H.Behrens und M.Preiß[64] aus $K_4[Ni(CN)_4]$ und CNPh dargestellten Verbindung.

Ausbeute: 450 mg (82% d.Th.).

$Ni(CNC_6H_5)_4$ (471,20)

Ber.: Ni 12,46; C 71,37; H 4,28; N 11,89;
Gef.: Ni 12,30; C 70,90; H 3,83; N 12,17.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ber.: 471,20
gef.: 452

Zur Darstellung von $Ni(CNCH_3)_4$ wird eine ätherische Lösung von 245 mg (1,3 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit etwa dem zehnfachen Überschuß an Methylisonitril versetzt, das nach einer Vorschrift von J.Casanova jun., R.E.Schuster und N.D.Werner[93] erhalten wird. Um ein Verharzen des Isonitrils zu vermeiden, muß unter Eiskühlung gearbeitet werden. Im Verlauf von etwa 20 Minuten erhält

92) Chem.Ber. 91, 1380 (1958)
93) J.chem.Soc.(London) 1963, 4280

man $Ni(CNCH_3)_4$ in Form von gelben bis grünen feinen Nadeln. Die diamagnetische, in Benzol, Äther und Aceton schwerlösliche Verbindung, die sich in DMF als Nichtelektrolyt erweist, zeigt das gleiche IR-Spektrum, wie das von H.Behrens und M.Preiß[64] aus $K_4[Ni(CN)_4]$ und $CNCH_3$ dargestellte $Ni(CNCH_3)_4$.

Ausbeute: 220 mg (76% d.Th.).

$Ni(CNCH_3)_4$ (222,93)

Ber.: Ni 26,34; C 43,10; H 5,42; N 25,14;
Gef.: Ni 26,18; C 43,39; H 5,43; N 24,96.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung von neuen oder bereits bekannten Metall(0)-Verbindungen der VI. Nebengruppe und des Nickels aus verschiedenen Metall-π-Komplexen.

Im ersten Teil der Untersuchungen werden Substitutionen an Metall-π-Komplexen der VI. Nebengruppe durch Bipyridyl(2,2') (bipy), 1,10-Phenanthrolin (phen) und Tripyridyl(2,2',2") (tripy) beschrieben, wobei die Versuche

1) mit Metall-π-Komplexen der formalen Oxydationszahl 0 im Metall [$Cr(Am)_2$ (Am = Benzol, Toluol, Mesitylen, Diphenyl, Triphenylbenzol), $Mo(C_6H_6)_2$, $(\pi\text{-}C_5H_5)_2MH_2$ (M = Mo, W) und $C_6H_6Cr(CO)_3$]
2) mit $(\pi\text{-}C_5H_5)Cr(C_6H_6)$, mit der formalen Oxydationszahl +I im Chrom

durchgeführt werden. Wieweit hierbei durch Austausch der Aromaten, bzw. der Aromaten und des CO gegen die N-Heterocyclen die Elementkomplexe $M(bipy)_3$ (M = Cr, Mo), $M(phen)_3$ und $M(tripy)_2$ (M = Cr,Mo,W) gebildet werden, hängt

1) von der Art des Aromaten,
2) von der Stärke der Liganden,
3) von der Reaktionstemperatur ab.

Von den Dicyclopentadienyl-metall-dihydriden $(\pi\text{-}C_5H_5)_2MoH_2$ bzw. $(\pi\text{-}C_5H_5)_2WH_2$ ausgehend ist es möglich, die bisher noch unbekannten Verbindungen $Mo(phen)_3$ bzw. $W(phen)_3$ darzustellen und dabei das freigesetzte Cyclopentadien C_5H_6 gaschromatographisch nachzuweisen:

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2MH_2 + 3\ phen \xrightarrow{170^\circ} M(phen)_3 + 2\ C_5H_6$$

(M = Mo, W)

Während bei der Umsetzung des dimeren $\left[(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3\right]_2$ mit tripy quantitativ $Mo(tripy)_2$ entsteht, können mit bipy und phen nur die Dicarbonylstufen $Mo(CO)_2bipy_2$ bzw. $Mo(CO)_2phen_2$:

$$\left[(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3\right]_2 + 4\ phen \xrightarrow{180^\circ} 2\ Mo(CO)_2phen_2 + 2\ CO + 2\left\{\text{-}C_5H_5\right\},$$

erhalten werden, was mit den vergleichbaren Substitutionsreaktionen am $Mo(CO)_6$ übereinstimmt.

Der zweite Teil der Arbeit hat neue Umsetzungen des Dicyclopentadienyl-nickels $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit N- und P-Liganden, sowie mit Isonitrilen zum Gegenstand.

Im Verlauf einer intramolekularen Redox-Reaktion erhält man mit bipy, phen und tripy die diamagnetischen Nickel(0)-Komplexe $Ni(bipy)_2$, $Ni(phen)_2$ oder $Ni(tripy)_2$:

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni + 2\ bipy \xrightarrow{60^\circ} Ni(bipy)_2 + 2\left\{\text{-}C_5H_5\right\}$$

(desgl. mit phen bzw. tripy).

Entsprechend sind mit ein-, zwei- und dreizähnigen Phosphinliganden in quantitativen Ausbeuten die Verbindungen $Ni(PPh_3)_4$, $Ni\left[PPh_2\text{-}C_2H_4\text{-}PPh_2\right]_2$ und $Ni\left[CH_3\text{-}C(CH_2PPh_2)_3\right]_2$ zugänglich.

In Übereinstimmung mit der großen Bildungstendenz der Tetrakis-(isonitril)-nickel(0)-Verbindungen aus $K_4\left[Ni(CN)_4\right]$ im Ammonosystem, können $Ni(CNC_6H_5)_4$ und $Ni(CNCH_3)_4$ bereits bei 0° durch Einwirkung der Isonitrile auf $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ dargestellt werden.

Lebenslauf

Am 22.7.1938 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Friedrich Meyer und dessen Ehefrau Friederike, geb.Steidtner, zu Nürnberg geboren. Nach 5-jährigem Besuch der Volksschule an der Bismarckstraße in Nürnberg setzte ich im Herbst 1949 meine Ausbildung an der Oberrealschule an der Löbleinstraße fort. Am 17.7.1958 schloß ich meine Schulausbildung mit der Reifeprüfung ab, um im Herbst 1958 mit dem Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg zu beginnen.

Nach der Ablegung des Diplomchemiker-Vorexamens am 1.12.1961 und der Diplomchemiker-Hauptprüfung am 30.10.1963 wurde mir, nach Beendigung meiner Diplomarbeit über das Verhalten von Metall(0)-π-Komplexen der VI. Nebengruppe gegenüber N-Heterocyclen, am 14.10.1964 der akademische Grad eines Diplomchemikers verliehen.

Offsetdruck + Fotodruck
Josef Hogl
8520 Erlangen, Brüxerstraße 9, (Nähe Röthelheimbad,) Tel. 15336

Offsetdruck + Fotodruck

– J. Hogl, Erlangen, Brüxer Straße 9, (Nähe Röthelheimbad) Telefon 15336 –